

Modellbasierte Untersuchung von Balancing-Mechanismen an Hochvolt-Redox-Flow-Strings

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieurs

von der KIT-Fakultät für
Elektrotechnik und Informationstechnik
des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte

Dissertation

von

Dipl.-Ing. *Thomas Lüth*

geb. in Karlsruhe, Deutschland

Tag der mündlichen Prüfung: 20. Juni 2023

Erster Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Thomas Leibfried

Zweiter Gutachter: Prof. Dr. Jens Tübke



Dieses Werk ist lizenziert unter einer Creative Commons Namensnennung - Weitergabe unter gleichen Bedingungen 4.0 International Lizenz (CC BY-SA 4.0): <https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/deed.de>

Danksagung

Die vorliegende Arbeit ist im Rahmen meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Elektroenergiesysteme und Hochspannungstechnik am Karlsruher Institut für Technologie entstanden. Für die Unterstützung, die ich dabei von zahlreichen Menschen erfahren habe, möchte ich mich ganz herzlich bedanken.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Professor Dr.-Ing. Thomas Leibfried, Leiter des Instituts für Elektroenergiesysteme und Hochspannungstechnik am Karlsruher Institut für Technologie, für die wissenschaftliche Betreuung und die vielen fachlichen und anregenden Diskussionen rund um die Flow-Batterie sowie den Energiemarkt.

Bei Herrn Professor Dr. Jens Tübke möchte ich mich für die freundliche Übernahme des Koreferates und die langjährige Förderung der Redox-Flow-Technologie im Rahmen seiner Tätigkeit als Leiter des Bereichs Angewandte Elektrochemie am Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie in Pfinztal bedanken.

Für die zahlreichen fachlichen Anregungen bedanke ich mich bei Herrn Dr. Peter Fischer, Herrn Dr. Thorsten Seipp, Herrn Dr. Yifeng Li, Herrn Thomas Widmann, Herrn Kai Bothe und Herrn Jens Kaufmann. Die verschiedenen Standpunkte haben mir in dem interdisziplinären Themenkomplex der Redox-Flow-Batterie immer weitergeholfen.

Zudem möchte ich mich bei allen meinen Kollegen am Institut für Elektroenergiesysteme und dabei besonders bei Herrn Dr. Tobias Maier für die angenehme und kreative Arbeitsumgebung und bei Herrn Dr. Sebastian König für seine hervorragende Vorarbeit hinsichtlich eines validierten Simulationsmodells einer Redox-Flow-Batterie bedanken.

Mein Dank gilt ebenfalls allen studentischen Mitarbeitern, die einen wichtigen Beitrag zum Gelingen dieser Arbeit geleistet haben.

Meinen Eltern möchte ich für die Unterstützung bei den Korrekturarbeiten danken.

Ohne das Verständnis und die Geduld meiner Frau Isabel und meiner Kinder wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen.

Freiburg, im Juli 2023

Thomas Lüth

Kurzfassung

Die Arbeit beschäftigt sich mit Topologien der Vanadium-Redox-Flow-Batterie. Dieser Batterietyp eignet sich aufgrund seiner Eigenschaften besonders gut als Großspeicher für die Energiewirtschaft, um die Diskrepanz zwischen Energieerzeugung und Energieverbrauch auszugleichen. Im Rahmen dieser Arbeit werden vorhandene Topologien für Großspeicher mit Vanadium-Redox-Flow-Batterien untersucht und weiterentwickelt.

Es wird eine neue modulare und skalierbare Hochvolt-Topologie entwickelt, die auf standardisierten Niedervolt-Submodulen basiert. Die neue Topologie ermöglicht es, die bei HV-Systemen zwischen den einzelnen Stacks typischerweise auftretenden Shunt Currents¹ im hydraulischen Pfad zu vermeiden. Außerdem werden Balancing-Maßnahmen entwickelt, um die zwangsläufig auftretenden Kapazitätsunterschiede infolge von unterschiedlichen Speicher-Effizienzen einzelner Module elektronisch auszugleichen. Die bis dato üblichen hydraulischen Maßnahmen werden dadurch nicht mehr benötigt, wodurch sich die Planung, die Installation und der Betrieb von Vanadium-Redox-Flow-Batterien deutlich vereinfachen. Gleichzeitig kann ein positiver Effekt auf die Elektrolytausnutzung nachgewiesen werden. Die Wirksamkeit der vorgeschlagenen neuen Topologien und der Balancing-Maßnahmen wird anhand von Simulationen gezeigt.

¹ Als Shunt Currents werden Kurzschlussströme über den hydraulischen Pfad bezeichnet.

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	iii
Kurzfassung	v
Inhaltsverzeichnis	vii
Abbildungsverzeichnis	xi
Tabellenverzeichnis	xvii
Abkürzungsverzeichnis	xix
1. Einleitung	22
1.1. Notwendigkeit von Energiespeichern	24
1.2. Die Flow-Batterie	25
1.3. Fokus und Gliederung der vorliegenden Arbeit	27
2. Grundlagen der Flow-Batterie	29
2.1. Bipolarplatte / Endplatte	29
2.2. Elektroden	31
2.3. Membranen	33
2.4. Nernst-Gleichung	35
2.5. Vanadium-Elektrolyt	36
2.6. Kapazität	41
2.7. Kapazitätsreduktion	43
2.8. Shunt Current	44
2.9. Selbstentladung und Ladungserhaltung	47
2.10. Einzelzelle	50
2.11. Ladezustandsermittlung mit OCV-Zelle	51
2.12. Batterie-Stack	52
2.13. Innenwiderstand eines RFB-Stacks	57
2.14. Pumpen und Verrohrung	60
2.15. Tankeinheit	63
2.16. Tankpotential	64

3. Elektrotechnische Grundlagen.....	65
3.1. Bidirektionaler Umrichter	65
3.2. Elektrische Schalter	66
3.3. Relais	67
3.4. MOSFET	69
3.5. Spannungsmessung.....	71
3.6. Strommessung	72
3.7. Versorgung mit Hilfsenergie	73
4. RFB-Topologien und Netzanbindung	76
4.1. NV-Parallelschaltung	78
4.2. NV-System mit mehreren DC/AC Umrichtern.....	79
4.3. NV-System mit mehreren DC/DC-Wandlern	81
4.4. HV-System mit einem Tankpaar.....	82
4.5. HV-System mit mehreren Tankpaaren.....	84
4.6. HV-System „Sumitomo“	86
4.7. HV-System „EnerVault“	88
4.8. Bewertung der Topologien	90
5. Neuartiges modulares HV-String-Konzept auf Basis autarker RFB- Module	92
5.1. Konzeptübersicht	92
5.2. Übersicht kommerzieller NV-RFB-Module	95
5.3. Spezifikation eines generischen Basis-RFB-Moduls	98
5.4. Auswirkungen von Parameterschwankungen auf den Betrieb eines aus RFB-Basis-Modulen bestehenden HV- Strings...	100
5.5. Auswirkungen ungleicher Innenwiderstände auf den HV- String	102
5.6. Auswirkungen ungleicher Coulomb-Effizienzen auf den HV- String	104
5.7. Bestimmung des Balancing-Bedarfs	105
5.8. Balancing-Verfahren	109
5.9. Hydraulisches Balancing.....	109

5.10.	Balancing durch zyklische Formierung zum Eliminieren von Crossover-Effekten und unterschiedlichen State of Charges	111
5.11.	Elektrisches Balancing durch zyklisches Parallelschalten der Module	112
5.12.	Elektrisches Balancing mittels Ausgleichsstack	115
5.13.	Balancing mittels statischer Relais-Überbrückung einzelner Module	116
5.14.	Balancing mittels getakteter MOSFET-Überbrückung einzelner Module	117
5.15.	Balancing mittels Hilfsenergie-Management	119
5.16.	Balancing mittels Balancing-Bus	119
5.17.	Balancing mittels Leistungsübertrag mit Hilfsleistungsbus	120
5.18.	Bewertung der verschiedenen Balancing-Methoden	122
6.	Hardware-Aspekte des Balancings	125
6.1.	Hardware-Aspekte beim Balancing mittels Hilfsenergie-Management	125
6.2.	Hardware-Aspekte der getakteten MOSFET-Überbrückung einzelner Module	127
6.3.	Steuerung des Balancings im HV-String	130
7.	Simulationen eines HV-String-Konzepts	133
7.1.	HV-Mini-String mit Balancing	135
7.2.	Simulation eines gebalanceten HV-Strings aus 8 Modulen	139
7.3.	Angleichen unterschiedlicher SoC-Ausgangszustände mit Hilfe von Balancing-Maßnahmen	146
7.4.	Einordnung der Ergebnisse	148
8.	Zusammenfassung und Ausblick	150
Anhang A		155
Anhang B		156
Anhang C		157
Anhang D		158

Anhang E	160
Anhang F.....	161
Anhang G	163
Vorträge auf Konferenzen und betreute Abschlussarbeiten	165
Literaturverzeichnis	167

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Aufbau einer Flow-Batterie-Zelle mit den Hauptkomponenten Zelle, Pumpen, Tanks und Quelle / Senke	26
Abbildung 2: Ideale molare Ionenkonzentration des Anolyts in Abhängigkeit vom Ladezustand.....	39
Abbildung 3: OCV in Abhängigkeit vom State of Charge (SoC) mit eingezeichnetem nutzbaren SoC-Bereich.....	40
Abbildung 4: Löslichkeit von V^{5+} in Abhängigkeit von der Temperatur und dem Ladezustand nach 18 Tagen Lagerung in Anlehnung an [40] ..	41
Abbildung 5: Widerstands-Ersatzschaltbild eines RFB-Stacks inklusive der Shunt-Current-Strompfade und der Spannungsquelle über der Membran	45
Abbildung 6: Acht Flow-Batterie-Stacks mit gut sichtbarer Verrohrung im Vordergrund	47
Abbildung 7: Selbstentladung eines 40-Zellen-Stacks bei verschiedenen initialen SoCs und abgeschalteten Pumpen [61]	48
Abbildung 8: OCV-Zelle der SCHMID-Testbatterie am KIT (Karlsruher Institut für Technologie)	52
Abbildung 9: 40-Zellen-Stack der Firma Volterion; 2,5 kW, 40 V – 62 V [32]	53
Abbildung 10: Elektrische Serienschaltung mehrerer Zellen mit paralleler hydraulischer Anströmung. Über die Elektrolytleitungen kann durch die Leitfähigkeit der Elektrolyte ein Kurzschlussstrom fließen. Dieser wird als Shunt Current bezeichnet (vgl. Abschnitt 2.13).....	54
Abbildung 11: Stack-Spannungsverlauf bei $I_{Stack} \neq 0$ A ohne Konstantspannungsladen (blau) bzw. Konstantspannungsentladen (rot) in den SoC-Randbereichen. Die Leerlaufspannung ist schwarz dargestellt.....	56

Abbildung 12: Verlauf der Stack-Spannung bei $I_{Stack} \neq 0$ A mit
 Konstantspannungsladen (blau) und
 Konstantspannungsentladen (rot) in den SoC-Randbereichen.
 Die Leerlaufspannung ist schwarz dargestellt.56

Abbildung 13: Widerstands-Ersatzschaltbild einer Einzelzelle ohne Span-
 nungsquelle an der Membran58

Abbildung 14: Vereinfachtes Widerstands-Ersatzschaltbild einer Zelle ohne
 Spannungsquelle an der Membran58

Abbildung 15: Ersatzschaltbild einer Zelle59

Abbildung 16: Qualitative Stromdichte und SoC-Verteilung innerhalb einer
 Zelle während des Ladevorgangs. Rot eingezeichnet sind die
 internen Kreisströme durch Potentialunterschiede während des
 Ladevorgangs. In der Realität sind die Verläufe nichtlinear. ...62

Abbildung 17: 500 A DC-Relais mit 6 W Ansteuerleistung und etwa 0,2 Ohm
 ON-Widerstand.....68

Abbildung 18: Aufbau eines Feldeffekttransistors (MOSFET)70

Abbildung 19: Zwei in Reihe geschaltete MOSFETs, um einen bidirektional
 sperrenden Schalter zu realisieren. Zu beachten sind die
 unterschiedlichen Gate-Bezugspotentiale.70

Abbildung 20: Kennlinienfeld eines MOSFET inkl. Rückwärtsbetrieb, vgl. [85]
 71

Abbildung 21: Prinzipielle Messschaltung mit einem nicht invertierenden
 Operationsverstärker und potentialgetrennten μ C-Interface.
 Die notwendige potentialgetrennte Hilfsversorgung ist nicht
 dargestellt.....72

Abbildung 22: Die Stacks sind (parallel) direkt an den Umrichter
 angeschlossen. Die Elektrolytversorgung kommt aus einem
 Tankpaar.78

Abbildung 23: Jeder Stack verfügt über einen eigenen Umrichter. Der Strom
 und die Spannung können für jeden Stack individuell geregelt
 werden.80

Abbildung 24: Die einzelnen Stacks sind per DC/DC-Wandler an einen Hochvolt-DC-Bus angebunden. Ein zentraler Hochvolt-Umrichter bindet den Bus an das Netz an.....	81
Abbildung 25: HV-System mit einem Tankpaar	83
Abbildung 26: RFB-Hochvoltssystem mit mehreren Tankpaaren.....	85
Abbildung 27: RFB-Aufbau für Großspeicher von Sumitomo [95, 96]; Jeder Stack ist einzeln abschaltbar. Der Fluidkreis ist übersichtshalber nicht dargestellt.....	87
Abbildung 28: Hochvoltssystem mit elektrischer und hydraulischer Serienschaltung; Links mit einem Tanksystem, rechts mit zwei Tanksystemen; Nicht dargestellt sind die zusätzlichen Pumpen zum Reversieren des Betriebs.	89
Abbildung 29: Modular aufgebauter HV-String bestehend aus einzelnen Basis-RFB-Modulen (gestrichelt).....	94
Abbildung 30: Hauptkomponenten eines Basis-RFB-Moduls für einen HV-String	99
Abbildung 31: Spannungsverlauf beim Laden und Entladen über den SoC-Bereich für verschiedene Innenwiderstände bzw. ASR. Die Kurven decken den technisch nutzbaren Spannungsbereich ohne Reduktion des Stroms in den Randbereichen ab (vgl. Abschnitt 2.11).....	103
Abbildung 32: Gespeicherte Energiemenge von fünf elektrisch in Serie geschalteten Basis-RFB-Modulen über 4 volle Lade- bzw. Entladezyklen. Annahme: Unterschiedliche Coulomb-Effizienz der einzelnen Module	105
Abbildung 33: Flow-Batterie mit einem zentralen Tanksystem und kleinen Vorlagetanks.....	111
Abbildung 34: Schalterkonfiguration für die zyklische Parallelschaltung ...	113
Abbildung 35: Zyklisches oder permanentes Parallelschalten mehrerer Basis-RFB-Module mittels eines Ausgleichsstacks oder einer Ausgleichszelle.....	115

Abbildung 36: Überbrückung einzelner Module mit Relais (hier als Schalter dargestellt)	117
Abbildung 37: HV-String bestehend aus Basis-RFB-Modulen mit zusätzlichem Balancing-Bus	120
Abbildung 38: Hilfsleistungsbus mit externer Leistungseinspeisung	121
Abbildung 39: HV-String bestehend aus drei Basis-RFB-Modulen mit getakteter MOSFET-Überbrückung und Hilfsenergie-Management.	124
Abbildung 40: Prinzipielle Möglichkeit die Hilfsversorgung aus mehreren Quellen (hier als DC Quellen dargestellt) zu realisieren, vgl. [108]	126
Abbildung 41: HV-String aus Basis-RFB-Modulen mit einem Hilfsleistungsbus, der eine Versorgung der Hilfskomponenten eines Moduls aus einem anderen Modul ermöglicht. Eine externe Speisung ist ebenfalls möglich.....	127
Abbildung 42: Grundprinzip des Leistungsbypasses mit Schaltern.....	128
Abbildung 43: Blockschaltbild mit antiserieller MOSFET-Schaltung zum Balancen. Zur Steuerung wird ein Mikroprozessor (μC) oder Field Programmable Gate Array (FPGA) eingesetzt.....	129
Abbildung 44: Beispiel für ein Balancing von vier Modulen nach der Zeitscheiben-Methode: In diesem Beispiel besitzt Modul 3 den größten Balancing-Bedarf.....	132
Abbildung 45: SoC-Entwicklung der einzelnen Module in Abhängigkeit von der abweichenden Coulomb-Effizienz (η_{col}). Jede Farbe stellt ein Basis-RFB-Modul dar [111].	134
Abbildung 46: SoC-Entwicklung der einzelnen Module in Abhängigkeit von unterschiedlichen Coulomb-Effizienten (η_{col}) [111]	135
Abbildung 47: Grenzen der Wirksamkeit des Balancings mit Hilfsenergie-Management in Abhängigkeit von der Streuung der Coulomb-Effizienz	138

Abbildung 48: Strom, Spannung, Ladezustand und Hilfsleistungsbedarf eines Basis-RFB-Moduls	140
Abbildung 49: HV-String bestehend aus 8 DC-RFB-Modulen, Basisszenario ohne Balancing, Zyklen 1 - 3	142
Abbildung 50: HV-String bestehend aus 8 DC-RFB-Modulen, Basisszenario ohne Balancing, Zyklen 9 - 11	142
Abbildung 51: HV-String bestehend aus 8 DC-RFB-Modulen, Basisszenario ohne Balancing, Zyklen 49 - 51	143
Abbildung 52: HV-String bestehend aus 8 DC-RFB-Modulen, Basisszenario ohne Balancing, Zyklen 98 – 100	143
Abbildung 53: HV-String bestehend aus 8 DC-RFB-Modulen, Basisszenario mit Hilfsenergie-Balancing, Zyklen 1 - 3	144
Abbildung 54: HV-String bestehend aus 8 DC-RFB-Modulen, Basisszenario mit Hilfsenergie-Balancing, Zyklen 9 - 11	144
Abbildung 55: HV-String bestehend aus 8 DC-RFB-Modulen, Basisszenario mit Hilfsenergie-Balancing, Zyklen 49 - 51	145
Abbildung 56: HV-String bestehend aus 8 DC-RFB-Modulen, Basisszenario mit Hilfsenergie-Balancing, Zyklen 98 - 100	145
Abbildung 57: Angleichen stark abweichender SoCs mit Hilfsenergie-Balancing, Zyklen 1 – 3	146
Abbildung 58: Angleichen stark abweichender SoCs mit Hilfsenergie-Balancing, Zyklen 14 - 16	147
Abbildung 59: Angleichen stark abweichender SoCs mit MOSFET-Bypass, Zyklen 1 - 3	147
Abbildung 60: Ladereaktion in vier Schritten, vgl. [51]	155
Abbildung 61: Aufbau einer Redox-Flow-Zelle	156
Abbildung 62: Strompulse zur Ermittlung des Innenwiderstands, der maximale Strompuls sollte dem Nennstrom der Batterie entsprechen.158	
Abbildung 63: Blockschaltbild der antiseriellen MOSFET-Schaltung zum Balancen	161
Abbildung 64: MOSFET-Balancing-Testschaltung aus [110]	162

Abbildung 65: Kurzzeitiges Überbrücken einer von vier Bleibatterien in einer Reihenschaltung, gut sichtbar ist der kurze Spannungseinbruch der String-Spannung (grün) beim Überbrücken einer Batterie [110].	162
Abbildung 66: Leistungsaufnahme einer magnetgekoppelten DC-Pumpe für einen RFB-Stack als Funktion der Drehzahl	163
Abbildung 67: Druckdifferenz eines RFB-Stacks als Funktion der Drehzahl Vorträge auf Konferenzen und betreute Abschlussarbeiten	164

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Grundsatzstudien hinsichtlich der Machbarkeit der Energiewende in Deutschland [5–7]	24
Tabelle 2: Flächenspezifische Widerstände von am Markt erhältlichen Bipolarplatten	31
Tabelle 3: Übersicht kommerziell erhältlicher Membranen	34
Tabelle 4: Selbstentladung verschiedener Sekundärbatterien pro Monat ...	47
Tabelle 5: Typische ASR-Werte der Zellmaterialien von RFB	57
Tabelle 6: Typische ASR-Werte aus der Literatur für Stacks	59
Tabelle 7: Übersicht über kommerziell verfügbare Umrichter für RFB- Systeme für verschiedene Batterietopologien	66
Tabelle 8: Übersicht und Bewertung elektrischer Schalter, Bewertungsschlüssel: ++ = sehr gut, 0 = neutral, - - = sehr schlecht	67
Tabelle 9: Qualitativer Vergleich der vorgestellten Topologien; Bewertungsschlüssel: ++ = positiv, 0 = neutral, - - = negativ	90
Tabelle 10: Übersicht kommerziell verfügbarer Redox-Flow-Batterien im Leistungsbereich von 10 kW	97
Tabelle 11: Kenngrößen des fiktiven Basis-RFB-Moduls	100
Tabelle 12: Zusammenfassung der Auswirkungen unterschiedlicher Coulomb-Effizienzen und Innenwiderstände	108
Tabelle 13: Hilfsenergiequelle abhängig von der Betriebsart	119
Tabelle 14: Bewertungskriterien für die verschiedenen Balancing-Methoden	122
Tabelle 15: Bewertung der Balancing-Methoden, Bewertungsschlüssel: ++ = positiv, 0 = neutral, - - = negativ, n/a = nicht anwendbar	123

Tabelle 16: Beschreibung der Schalterstellungen und deren Effekte.....	128
Tabelle 17: Parameterschwankungen des Innenwiderstands und der Coulomb-Effizienz für beide Szenarien (Abweichung von dem validierten Modell aus [28]).....	136
Tabelle 18: Nutzbare Energie des Mini-HV-Strings nach 10 Zyklen; simuliert mit den Best-Case-Werten aus Tabelle 17.....	136
Tabelle 19: Nutzbare Energie des Mini-HV-Strings nach 10 Zyklen; simuliert mit den Worst-Case-Werten aus Tabelle 17.....	137
Tabelle 20: Parameter der Basis-RFB-Module des HV-Strings.....	141
Tabelle 21: Start-SoC der verschiedenen Module	146
Tabelle 22: Entladekapazität des HV-Strings mit und ohne Balancing	148
Tabelle 23: Normalisierter Innenwiderstand acht baugleicher Stacks bei verschiedenen Temperaturen, spaltenweise normalisiert	159
Tabelle 24: Gewählte Coulomb-Effizienzen für die durchgeführten Simulationen	160

Abkürzungsverzeichnis

IEH	Institut für Elektroenergiesysteme und Hochspannungstechnik
AC	Alternating Current – Wechselstrom
ASR	Area Specific Resistance – Flächenbezogener Widerstand
BDI	Bundesverband der Deutschen Industrie e. V.
BMS	Batterie-Management-System
CE	Coulomb-Effizienz
DC	Direct Current – Gleichstrom
DENA	Deutsche Energie-Agentur
EE	Energieeffizienz
EMS	Energie-Management-System
ESS	Energy Storage System – Energiespeichersystem
ESYS	Energiesysteme der Zukunft
FF	Flow Factor – Flussfaktor
HV	Hochvolt
IGBT	Insulated Gate Bipolar Transistor
MOSFET	Metal Oxid Semiconductor Field Effect Transistor
n/a	nicht anwendbar

NASA	National Aeronautics and Space Administration
NiMH	Nickel Metallhydrid
NV	Niedervolt
OCV	Open Circuit Voltage – Leerlaufspannung
PCB	Printed Circuit Board – Leiterplatte
PCS	Power Conditioning System – (bidirektionaler) Wechselrichter / Umrichter
PV	Photovoltaik – Solarsystem zur Stromerzeugung
RES	Renewable Energy Source – Erneuerbare Energiequelle
RFB	Redox-Flow-Batterie
SoC	State of Charge – Ladezustand
SoH	State of Health – Gesundheitszustand der Batterie
VE	Voltage Efficiency - Spannungseffizienz
VRFB	Vanadium-Redox-Flow-Batterie

1. Einleitung

Die Bundesregierung hat im Jahr 2008 das Ziel formuliert, dass der Anteil der erneuerbaren Energien zur Stromversorgung bis 2020 auf 40 % der Bruttostromerzeugung steigen soll. 2008 ist es Konsens, dass dies ohne ausreichende Speicherkapazität nicht realisierbar ist. Zehn Jahre später, Ende 2018, sind 40 % des Stroms aus erneuerbaren Energien im Jahresschnitt Realität. 2020 liegt der Anteil der erneuerbaren Energien bei der Stromerzeugung bereits über 50%.¹ Die im Jahr 2008 in der Studie [1] vorgeschlagene Reduktion der erneuerbaren Stromerzeugung in Zeiten des Stromüberschusses erweist sich als probates Mittel, massive Stromüberschüsse, welche nicht exportiert werden können, zu kompensieren.

Dieses Konzept ist so lange tragfähig, bis es zu einer Unterdeckung der Stromerzeugung durch konventionelle Kraftwerke in Relation zu dem typischen Lastgang im Stromnetz kommt. Solange ausreichend konventionelle Erzeugungsleistung vorhanden und bereitgehalten wird, besteht an dieser Stelle primär ein Problem der Rentabilität der fossilen Kraftwerke. Häufig diskutiert wird an dieser Stelle der flexible Einsatz von relativ umweltfreundlichen CO₂-armen Gaskraftwerken. Allerdings kommen gerade Gaskraftwerke durch ihre sehr gute und schnelle Regelbarkeit in Deutschland aktuell nur auf sehr wenige Volllaststunden im Vergleich zu Kohlekraftwerken.¹ Dies führt zu einer verminderten oder nicht mehr gegebenen Rentabilität konventioneller Kraftwerke. Im Januar 2020 verständigte sich die Bundesregierung auf einen Fahrplan zum Ausstieg aus der Kohleverstromung bis spätestens 2038. Unter Umständen soll der vollständige Ausstieg bereits 3 Jahre früher, also 2035, vollzogen werden [2].

¹ Gemäß www.energy-charts.de erreichten 2018 die erneuerbaren Energien bei der Stromerzeugung einen Anteil von 40,3% (Stand 05.12.2020).

Zeitgleich gewinnt die weitere Elektrifizierung des Mobilitätssektors an Dynamik. Diese zusätzlichen Verbraucher werden Effizienzgewinne bei Haushaltsgeräten und in der Industrieproduktion kompensieren, so dass bestenfalls mit einem konstanten Stromverbrauch gerechnet werden kann.²

Der regenerative Anteil des erzeugten Stroms ist zeitlich und mengenmäßig nicht planbar und nicht deckungsgleich mit dem Verbrauch. Deshalb ist eine Möglichkeit der zeitlichen Entkopplung der Stromerzeugung und des Stromverbrauchs ein wichtiger Baustein der Energiewende. Eine Möglichkeit, die fluktuierende Stromerzeugung aus Wind- oder Sonnenenergie vom Bedarf der Verbraucher zu entkoppeln, ist der Einsatz von Stromspeichern. Energiespeicher im Netzmaßstab sind heute, abgesehen von Pumpspeicherkraftwerken, selten und teuer. Viel diskutiert und in einzelnen Testanlagen bereits realisiert ist die Speicherung mittels Lithium-Ionen-Batterien oder auch Bleibatterien. Allerdings kommt es bei Lithium-Ionen-Batterien immer wieder zu Bränden [3, 4]. Als alternative Technologie bietet sich hier die Redox-Flow-Batterie-Technologie an.³ Im Unterschied zu anderen Batterien liegt hier das Energiespeichermedium in flüssiger Form vor. Dies ermöglicht eine Entkopplung von Leistung und Kapazität, was die Flow-Batterie für Netzspeicher mit längeren Speicherdauern prädestiniert. Die vorliegende Arbeit beleuchtet praktische Aspekte der Flow-Batterie-Technologie in Bezug auf die hydraulische und elektrische Verschaltung in

² <https://www.umweltbundesamt.de/daten/energie/stromverbrauch>

³ Die korrekte Bezeichnung der Redox-Flow-Batterie lautet eigentlich Redox-Fluss-Akkumulator. Ein Akkumulator (Sekundärzelle) unterscheidet sich durch seine Wiederaufladbarkeit von Batterien (Primärzellen). Im allgemeinen Sprachgebrauch hat sich aber das Wort Batterie durchgesetzt, wie z. B. Bleibatterie oder Autobatterie. Des Weiteren wird auch in deutschen Veröffentlichungen meist die englische Bezeichnung Flow-Batterie statt Flussbatterie verwendet. Aus diesem Grund wird in der folgenden Arbeit der Begriff Flow-Batterie verwendet.

Großspeichern. Die erarbeiteten Konzepte sind für den Einsatz in Netzspeichern im Megawattbereich gedacht und nicht für Kleinanlagen geeignet. Kleinanlagen unterliegen anderen Randbedingungen.

1.1. Notwendigkeit von Energiespeichern

Mit der Dekarbonisierung der Stromindustrie und den damit verbundenen Herausforderungen beschäftigen sich viele Akteure in der Energiewirtschaft. Besondere Beachtung verdienen dabei drei Grundsatzstudien zur Machbarkeit der Energiewende bis 2050:

Tabelle 1: Grundsatzstudien hinsichtlich der Machbarkeit der Energiewende in Deutschland [5–7]

Institut	Titel der Studie
Energiesysteme der Zukunft (ESYS)	Sektorkopplung – Optionen für die nächste Phase der Energiewende Veröffentlichung 2017
Bundesverband der Deutschen Industrie e. V. (BDI)	Klimapfade für Deutschland Veröffentlichung 2018
Deutsche Energie-Agentur (DENA)	Leitstudie Integrierte Energiewende Veröffentlichung 2018

In [8] werden diese drei Studien vergleichend betrachtet. Neben Aspekten hinsichtlich des Wärme- und Verkehrssektors kommen alle drei Studien zu dem Schluss, dass die regenerative Energieerzeugung ausgebaut werden muss und dass Kapazitäten zur Erzeugung von synthetischen Kraftstoffen (Power-to-X) erforderlich sind.

Die zu installierende Leistung von Energiespeichern variiert abhängig von den in den Studien zu Grunde gelegten Ausbauszenarien der regenerativen Energieerzeugung zwischen 10 GW und 23 GW in den BDI und Dena Studien, wohingegen die ESYS Studie von bis zu 191 GW ausgeht. Hierbei ist zu bemerken, dass die ESYS Studie den gesamten Energiesektor und nicht nur den Stromsektor betrachtet [8]. Die benötigte Speicherdauer in Stunden ist

aus keiner Studie eindeutig identifizierbar. Die Bandbreite der Annahmen bezüglich der notwendigen Speicherkapazität deckt sich mit der im Netzentwicklungsplan "Strom 2030" ermittelten Speicherleistung der vier Netzbetreiber in Deutschland von 15,7 GW in 2035 [9]. Allgemein lassen sich für stationäre Speicher verschiedene Einsatzfelder sowie Kombinationen ableiten:

- Arbitrage, Kostenoptimierung
- Peak Shaving
- Frequenzstabilisierung
- Spannungshaltung
- Regelleistung
- Netzausbau vermeiden
- Curtailment vermeiden (Abregelung von erneuerbaren Quellen)
- Unterbrechungsfreie Stromversorgung (USV)

Die Wirtschaftlichkeit der einzelnen Einsatzfelder ist von den regulatorischen Rahmenbedingungen und der lokalen Situation abhängig, die in dieser Arbeit nicht betrachtet werden. Mobile Applikationen wie Elektroautos oder mobile Endgeräte sollen in dieser Arbeit ebenfalls nicht beachtet werden, da die Energiedichte der betrachteten Flow-Batterie dafür in der Regel zu gering ist.

1.2. Die Flow-Batterie

Die erste Flow-Batterie wird 1949 von Dr. Walther Kangro patentiert [10]. In [11] untersucht er verschiedene Redoxpaare hinsichtlich ihrer Eignung als Flow-Batterie. Um 1970 untersucht die National Aeronautic and Space Administration (NASA) Eisen-Chrom-Flow-Batterien [12]. In den 80er Jahren untersucht Maria Skyllas-Kazacos die Vanadium-Flow-Batterie an der University of New South Wales (UNSW) in Sydney, Australien [13].

Eine Flow-Batterie besitzt wie jede Batterie zwei Terminals (Elektroden), ein negatives und ein positives. An diesen Terminals kann die Batterie entweder geladen oder entladen werden. Dies erfolgt, indem ein Strom durch einen

bidirektionalen Umrichter eingepreßt wird. Ein Schema der Batterie ist in Abbildung 1 dargestellt. Im Gegensatz zu konventionellen Speichertypen wie Bleibatterien oder Lithium-Ionen-Batterien besitzt die Flow-Batterie zusätzlich Elektrolyt-Tanks und Pumpen.

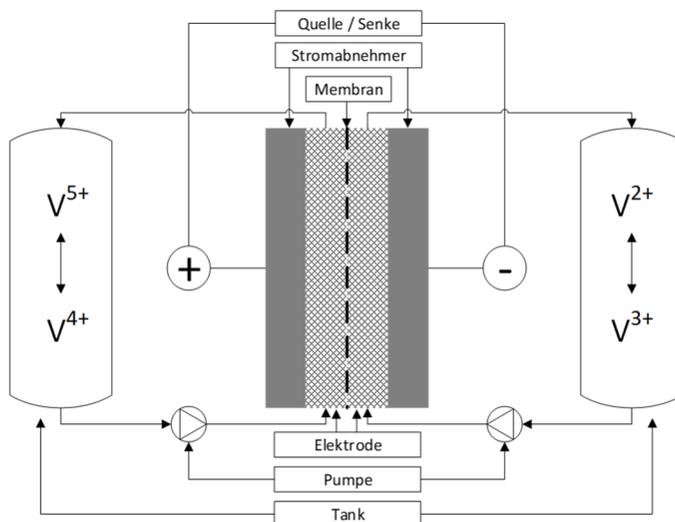


Abbildung 1: Aufbau einer Flow-Batterie-Zelle mit den Hauptkomponenten Zelle, Pumpen, Tanks und Quelle / Senke

Die Redox-Flow-Batterie speichert die Energie in einem Elektrolyt mit unterschiedlichen elektrochemischen Potentialen. Der Elektrolyt besteht aus gelösten, elektrochemisch aktiven Spezies. Um einen kontrollierten Stromfluss in den jeweiligen Halbzellen zu ermöglichen, müssen die beiden Elektrolyte zum Beispiel durch eine Membran getrennt werden. Im Gegensatz zu konventionellen Batteriezellen nimmt die Elektrode nicht an der elektrochemischen Reaktion teil, sie bietet lediglich die für die Reaktion notwendige Oberfläche. Des Weiteren wird bei der Flow-Batterie die Energie nicht in der Zelle an sich gespeichert, sondern außerhalb der Zelle in Tanks. Der flüssige Elektrolyt wird mittels Pumpen aus den Tanks in die jeweilige Zellenhälfte gefördert und strömt nach der Reaktion aus der Zellenhälfte in den gleichen Tank zurück, aus dem er entnommen wurde.

Zur Kontaktierung und um die Zelle nach außen zu kapseln, wird die Zelle mit einer Endplatte abgeschlossen. In einer Serienschaltung von mehreren Zellen wird die Platte zwischen den Zellen als Bipolarplatte bezeichnet. Die äußeren Platten der ersten und letzten Zelle des Zellstapels werden als Endplatte bezeichnet. In realen Systemen sind mehrere Zellen elektrisch in Reihe geschaltet, hydraulisch werden die Zellen parallel geschaltet.

Der bidirektionale Umrichter muss zu dem Strom- und Spannungsfenster der Flow-Batterie passend ausgewählt werden. Bei der Auslegung des Gesamtsystems muss die Energie für die Versorgung der Pumpen und anderer Hilfssysteme berücksichtigt werden.

Aktuell werden Flow-Batterie-Systeme von verschiedenen Herstellern entwickelt und vertrieben. Derzeit kommerzialisierte Systeme beruhen auf der Verwendung von Vanadium als elektrochemisch aktives Material. Flow-Batterien auf Basis alternativer Redoxpaare werden nur von wenigen Firmen entwickelt. Auf die vielfältigen sich in Entwicklung befindlichen Elektrolytsysteme soll in dieser Arbeit nicht eingegangen werden.

1.3. Fokus und Gliederung der vorliegenden Arbeit

Die vorliegende Arbeit erläutert die Fragestellung, wie eine effiziente Hochvolt-Redox-Flow-Batterie auf Basis von DC-Sub-Modulen aufgebaut werden kann. Besonders herausgestellt wird die Problematik der Ladezustandsdivergenz bei einer Serienschaltung ohne Balancing. Es werden Mechanismen vorgestellt, um diesen Effekt zu kompensieren. Zuvor werden die elektrochemischen Grundlagen und der prinzipielle Aufbau der Flow-Batterie in Kapitel 2 erläutert. Die elektrotechnischen Komponenten werden in Kapitel 3 beschrieben. In Kapitel 4 werden verschiedene Topologien von Flow-Batterie-Systemen vorgestellt und deren Vor- und Nachteile erörtert.

In Kapitel 5 wird auf Basis vorhandener Ansätze eine neuartige Topologie für Hochvolt-Flow-Batterie-Systeme vorgestellt. Systembedingte Probleme wie ungleiche Coulomb-Effizienzen und Innenwiderstände einzelner Zellen

werden diskutiert und neue Verfahren zur Reduktion dieser Effekte vorgestellt.

In Kapitel 6 werden Hardware-Ansätze für die in Kapitel 5 vorgestellten Active-Balancing-Methoden beschrieben.

In Kapitel 7 wird die Wirksamkeit des Active-Balancings mit Hilfe eines validierten Simulationsmodells einer Vanadium-Flow-Batterie nachgewiesen.

Wie oben bereits erwähnt, bezieht sich die vorliegende Arbeit ausschließlich auf Flow-Batterien, die auf Vanadium basierenden. Weitere Materialien und Sonderbauformen werden hier nicht weiter betrachtet. Die Ergebnisse können jedoch auf andere Flow-Batterien mit anderen Redoxpaaren übertragen werden.

Mechanische Komponenten wie Rahmen, Halterungen oder Dichtungen sowie der hydraulische Kreis werden in dieser Arbeit nicht weiter betrachtet.

Messdaten und abgeleitete Simulationen beruhen, wenn nicht anders angegeben, auf den zwei am Institut für Elektroenergiesysteme und Hochspannungstechnik (IEH) vorhandenen Flow-Batterien der Firmen Volterion und SCHMID.

2. Grundlagen der Flow-Batterie

Im Folgenden werden die einzelnen Elemente einer Flow-Batterie-Zelle besprochen sowie deren Einflüsse auf das Gesamtsystem verdeutlicht. Jede Flow-Batterie-Zelle besteht mindestens aus den folgenden aktiven (an der elektrochemischen Reaktion oder am Stromfluss teilnehmenden) Komponenten:

- Bipolarplatte respektive Endplatte
- Elektrodenmaterial
- Membran
- Elektrolyt

Grundsätzlich gilt, dass die verwendeten Materialien auf das elektrochemische System abgestimmt sein müssen. Die bei jedem Herstellungsprozess auftretenden Fertigungstoleranzen sollten möglichst minimiert werden. Neben offensichtlich mechanischen Auswirkungen, wie beispielsweise Undichtigkeiten des hydraulischen Systems, sind Auswirkungen auf die elektrischen oder elektrochemischen Eigenschaften des Systems nicht unbedingt sofort ersichtlich. Jede mechanische Abweichung hat in der Regel auch einen Effekt auf die elektrische Leistungsfähigkeit. Es ist daher wichtig, die Parameterschwankungen durch geeignete Methoden möglichst klein und bekannt zu halten, ohne die Kosten nachteilig zu beeinflussen.

2.1. Bipolarplatte / Endplatte

Die Bipolarplatte hat die Aufgabe, die Zelle gegenüber der Umgebung zu kapseln und gleichzeitig den Stromfluss in die Zelle zu ermöglichen. Die Bezeichnung Bipolarplatte ergibt sich aus der Verortung innerhalb eines Stacks (Zellstapels). Innerhalb des Stacks hat die Bipolarplatte auf der einen Seite Kontakt zu dem positiven Elektrolyt und auf der anderen Seite zu dem

negativen Elektrolyt. Am Ende eines Stacks oder in einer Einzelzelle ist die Bezeichnung Bipolarplatte nicht ganz korrekt. Diese Platten werden daher auch als Endplatten bezeichnet. An der Endplatte wird der Strom mittels einer Quelle oder Senke eingespeist oder entnommen. Da es sich aber stets um das gleiche Material handelt, sollen auch diese Platten in der vorliegenden Arbeit als Bipolarplatten bezeichnet werden. Die Anforderungen an eine Bipolarplatte sind:

- Gute elektrische Leitfähigkeit
- Beständigkeit gegenüber der verwendeten Chemie
- Mechanische Stabilität

Meist werden für die Bipolarplatten Fluorpolymere in unterschiedlichen Stärken verwendet [14]. Die chemische Beständigkeit ist die Grundvoraussetzung, dass ein Material in eine Batterie eingesetzt werden kann. Ist diese gegeben, ist die elektrische Leitfähigkeit oder genauer, der volumenspezifische Widerstand des Materials für die Leistungsfähigkeit ausschlaggebend. Je nach Herstellungsverfahren ist hier zwischen der Leitfähigkeit *durch* die Bipolarplatte und *innerhalb* der Bipolarplatte zu unterscheiden. Diese können bedingt durch das Fertigungsverfahren unterschiedlich sein [15]. Als Leitfähigkeit *durch* die Bipolarplatte wird die Leitfähigkeit in Hauptstromrichtung bezeichnet, während die Leitfähigkeit *innerhalb* der Platte orthogonal zur Hauptstromrichtung ist. Der Widerstand innerhalb der Platte ist in der Regel nicht relevant. Durch den Elektrolyt und das Elektrodenmaterial, die sich direkt an die Bipolarplatte anschließen, bilden sich parallele Strompfade, die Potentialunterschiede innerhalb der Zelle ausgleichen (vgl. Abschnitt 2.14). Für die elektrische Funktionalität des Energiespeichers ist der Widerstand *durch* die Bipolarplatte maßgeblich. Typische Werte sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2: Flächenspezifische Widerstände von am Markt erhältlichen Bipolarplatten

Hersteller und Material	Spezifischer Widerstand in Hauptstromrichtung	Quelle
SGL carbon, PV15	0,0006 Ωcm	[14]
Eisenhut, PPG86	0,24 Ωcm	[15]

Ein möglichst geringer spezifischer Widerstand ist vorteilhaft. Der wirksame Widerstand einer Zelle errechnet sich folgendermaßen:

$$R_{BP} = \left(\frac{R_{ASR\ BP} \cdot d}{A} \right) \quad (1)$$

R_{BP} : Widerstand *durch* die Bipolarplatte in Ohm

$R_{ASR\ BP}$: Flächenspezifischer Widerstand der Bipolarplatte in Hauptstromrichtung in Ohm

d : Stärke der Bipolarplatte in m

A : Aktiv verwendete Zellfläche in m^2

Nach Gleichung 1 ist der Widerstand der Bipolarplatte im Wesentlichen von der Stärke und dem spezifischen Widerstand des Materials abhängig. Eine Vergrößerung der Zellfläche reduziert zwar ebenfalls den Widerstand, geht aber in der Regel mit einer Leistungssteigerung, also mit einer höheren Strombelastbarkeit der Zelle, einher. Die flächenspezifischen Verluste am Innenwiderstand bleiben somit gleich. Eine Reduktion der Verluste ist durch dünnere Materialien möglich.

2.2. Elektroden

Die Elektroden bestehen aus einem elastischen Fasermaterial oder einer papierartigen Schicht. Die Fasern des Elektrodenmaterials der Flow-Batterie bestehen in der Regel aus Polyacrylnitril oder Rayon [16]. Sie werden gefilzt, gehäkelt oder auch gestrickt zu flachen Elektroden verarbeitet und anschließend karbonisiert. Aus Kostengründen werden bisher meist

Elektroden mit gefilterter (chaotischer) Struktur eingesetzt. Flow-Batterien mit Elektroden dieser Art werden in der Literatur als Flow-Through bezeichnet, da der Elektrolyt durch die Elektrode fließt. Das Design der Anströmkanäle in dem stützenden Rahmen wird so gewählt, dass der Elektrolyt möglichst homogen durch die gesamte Elektrode fließt [17]. Alternativ wird auch dünnes Kohlenstoffpapier als Elektrode verwendet. Der Elektrolyt fließt in diesem Fall an der Elektrode vorbei, was in der Literatur als Flow-By bezeichnet wird. Um einen ausreichenden Elektrolytfluss zu gewährleisten, werden bei der Flow-By Architektur in der Regel die Bipolarplatten mit Flusskanälen versehen. Unabhängig von dem gewählten Aufbau hat die Elektrode im Wesentlichen drei Funktionen:

- Chemische Funktion: Die Elektrode stellt die Oberfläche für die elektrochemische Reaktion zur Verfügung.
- Elektrische Funktion: Die Elektrode leitet den Strom von der Bipolarplatte zum Reaktionsort und vom Reaktionsort zur Bipolarplatte.
- Mechanische Funktion: Die Elektrode stellt die Kanäle für den Elektrolytdurchfluss zur Verfügung. Außerdem stabilisiert sie den mechanischen Aufbau der Zelle.

Da die Elektrode die Reaktionsfläche darstellt, hat das Elektrodenmaterial neben der Membran den größten Einfluss auf die Effizienz und die Leistungsfähigkeit der Flow-Batterie. Ein möglichst homogenes Elektrodenmaterial ist vorteilhaft, da dadurch die hydraulischen und elektrischen Verhältnisse in der Zelle weitgehend als homogen angenommen werden können. Durch Schwankungen in der Dichte des Elektrodenmaterials kann es lokal zu einer Elektrolytunterversorgung oder einem erhöhten Zellwiderstand kommen. Dies ist ausführlich in [17] beschrieben. Die Firma SGL Carbon gibt die Schwankungen für den Weichfilz GFD4.65 EA mit 8 % – 10 % für die Materialstärke und das Flächengewicht an [18].

Je dichter und feinporiger die Elektrode ist, desto mehr parallele Strompfade sind möglich, wodurch der elektrische Innenwiderstand abnimmt. Gleichzeitig steigt jedoch der hydraulische Widerstand der Zelle. In [19, 20] werden durch Verwendung dünner Flow-By-Elektroden und hoher Flussraten Flow-Batterie-

Zellen mit niedrigem Innenwiderstand vorgestellt. Ein niedriger Innenwiderstand wirkt sich wiederum positiv auf die Spannungseffizienz aus. Die Aufnahmeleistung der Pumpen für die hohen Flussraten übersteigt allerdings die elektrische Leistung der Zelle [21].

Zu beachten ist, dass das Material für die Elektroden meist ein stark ausgeprägtes hydrophobes Verhalten hat. Dies vermindert die Aufnahmefähigkeit des Elektrolyts und reduziert damit die aktive Oberfläche. Durch verschiedene thermische und chemische Verfahren (Aktivierungen) kann die elektrochemische Reaktionsfreudigkeit verbessert werden [16, 21]. Es ist auf eine möglichst homogene Aktivierung zu achten.

In der Zelle werden die Elektroden in der Regel in einen Rahmen eingesetzt. Dieser sorgt für eine homogene Anströmung durch den Elektrolyt, bildet den seitlichen Abschluss zur Umgebung und hat eine dichtende Wirkung gegenüber der Membran und der Bipolarplatte.

Um einen guten Kontakt der Elektrode zu der Bipolarplatte und der Membran sicherzustellen, wird das Elektrodenmaterial in der Regel etwas stärker (dicker) als der Rahmen der Flow-Batterie gewählt. Dadurch wird es bei der Zellmontage komprimiert und die Fasern liegen eng an der Bipolarplatte und der Membran an. Wie in [22] gezeigt, reduziert sich der elektrische Widerstand eines aktivierten Filzes um 60 % bei einer Kompression von 50 %, allerdings mit der Konsequenz, dass sich der hydraulische Widerstand erhöht.

Der elektrische Widerstand der Elektrode lässt sich analog zu der Berechnung des Widerstands der Bipolarplatte durchführen, wobei in Gleichung (1) der flächenspezifische Widerstand der Elektrode anstelle des flächenspezifischen Widerstands der Bipolarplatte einzusetzen ist.

2.3. Membranen

Die Membran hat die Aufgabe den positiven und negativen Elektrolyt zu separieren, aber gleichzeitig selektiv Ladungsträger durchzulassen. Prinzipiell wird zwischen Kationentausch- und Anionentausch-Membranen

unterschieden. Die Kationentausch-Membran ist für positive Ladungsträger durchlässig, während die Anionentausch-Membran negative Ladungsträger passieren lässt.

Dabei sollen der Widerstand für die am Stromfluss beteiligten Ladungsträger so gering wie möglich und die Selektivität sowie die Trennwirkung so hoch wie möglich sein. Eine hohe Trennwirkung steigert die Coulomb-Effizienz (CE) der Zelle, geht aber meist mit einer Zunahme der Dicke der Membran einher, wodurch der Innenwiderstand steigt und die Spannungseffizienz sinkt [17].

Typische Membranen für Vanadium basierende Flow-Batterien sind in Tabelle 3 aufgeführt. Es sind der flächenspezifische Widerstand (ASR), die Coulomb-Effizienz und teilweise deren typische Streuung über verschiedene Produktionslose angegeben [23, 24]. Der Membranwiderstand oder der flächenbezogene Membranwiderstand lässt sich, wie in Gleichung (1) beschrieben, berechnen. Typische Schwankungen des Innenwiderstands sowie der Coulomb-Effizienz werden im Anhang D und Anhang E aufgezeigt.

Tabelle 3: Übersicht kommerziell erhältlicher Membranen

Typ	ASR in Ωcm^2	Dicke in μm	CE	Quelle
Fumatech FAP 450	0,72	50	98 % (+-0,9 %)	[24, 25]
Chemours N117	1,06	183	98,4 % n.a.	[26, 27]
Gaia Amphion gAM40	0,65	44	98,3 % (+-0,6 %)	[23]

Die in Tabelle 3 gezeigten Membranen sind kommerziell erhältlich und werden üblicherweise in einem kontinuierlichen Prozess hergestellt. Hierbei kann es zu leichten Abweichungen kommen, die sich auf die Coulomb-Effizienz und den flächenspezifischen Widerstand auswirken. Für eine gleichbleibend gute Leistungsfähigkeit und eine kalkulierbare Alterung ist es von Vorteil, wenn alle in einem System verbauten Zellen eine ähnliche Coulomb-Effizienz und einen ähnlichen Innenwiderstand aufweisen.

In Systemen, in denen die Elektrolyte nach dem Zelldurchfluss in den gleichen Tank zurückgeführt und damit durchmischt werden, ist eine Abweichung der

Coulomb-Effizienz und des flächenspezifischen Membranwiderstands (ASR) vom Mittelwert unkritisch.

2.4. Nernst-Gleichung

Die Nernst-Gleichung beschreibt die Konzentrationsabhängigkeit des Elektrodenpotentials eines Redox-Paares. Um die Leerlaufspannung (OCV)⁴ einer Zelle zu bestimmen, muss die Differenz der Elektrodenspannungen gebildet werden. Damit ergibt sich ein direkter Zusammenhang zwischen der leicht messbaren Leerlaufspannung und dem Ladezustand der Elektrolyte. Durch die allgemeine Form der Nernst-Gleichung (2) kann ein Zusammenhang zwischen dem Potential und dem Ladezustand beziehungsweise dem Verhältnis der aktiven Spezies zueinander hergestellt werden [28]. Der Ladezustand wird als SoC (State of Charge) bezeichnet. Dies wird in Abschnitt 2.5 weiter ausgeführt. Der Ladezustand ist eine wichtige Kenngröße für den Betrieb einer Flow-Batterie. Die SoC-Definition sowie der beschriebene Zusammenhang sollen im Folgenden, wie in [28] definiert, verwendet werden, da die in dieser Arbeit verwendete Simulation auf [28] basiert.

$$E_{OCV} = E^0 + \frac{G \cdot T}{z_e F} \ln \left(\frac{a_{Oxidant}}{a_{Reduktant}} \right) \quad (2)$$

E_{OCV}	OCV-Elektrodenpotential	in Volt
E^0	Standardelektrodenpotential	in Volt
G	Gaskonstante	$8,314 \text{ J (mol)}^{-1} \text{ K}^{-1}$
T	Temperatur	in Kelvin
F	Faraday-Konstante	$96,485 \text{ C (mol)}^{-1}$
a	Aktivität des Redox-Partners	(-)

⁴ Die Leerlaufspannung wird im Englischen mit Open Circuit Voltage bezeichnet und meist mit OCV abgekürzt.

z_e Anzahl der übertragenen Elektronen

In [28–30] ist die Nernst-Gleichung für den Standard-Vanadium-Elektrolyt hergeleitet.

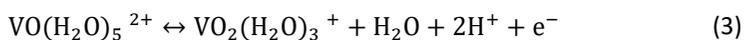
2.5. Vanadium-Elektrolyt

In den Elektrolyten, dem Katholyt und dem Anolyt, wird die Energie gespeichert. Über die gewählten Redox-Partner (elektroaktive Spezies im Elektrolyt) definiert sich mittels der elektrochemischen Spannungsreihe [31] die Zellspannung. Die vorliegende Arbeit beschränkt sich auf Standard-Vanadium-Elektrolyte. Dies ist die meist kommerzialisierte Chemie [32–34]. Vanadium liegt in wässriger Lösung in unterschiedlichen Oxidationszuständen – auch Spezies genannt – V^{2+} , V^{3+} , V^{4+} und V^{5+} stabil vor.

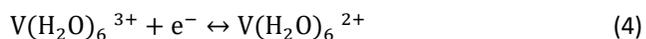
Das vier- und fünfwertige Vanadium-Ion liegt als Verbindung mit Sauerstoff (VO^{2+} und VO_2^+) vor, während hingegen das zwei- und dreiwertige Vanadium-Ion in der wässrigen Lösung frei vorliegt. Bei dem Übergang der Oxidationsstufen wird elektrochemische Energie gewandelt, d. h. gespeichert oder freigesetzt. Während des Ladens und Entladens passieren Protonen die Membran.

Die Zellreaktion lässt sich mit den folgenden Gleichungen ausdrücken. Die gesamte Zellreaktion ist in (5) dargestellt und setzt sich aus den Reaktionen (3) und (4) der beiden Halbzellen zusammen [35]. Im Anhang A ist der Reaktionsablauf graphisch dargestellt.

Reaktion der positiven Halbzelle:



Reaktion der negativen Halbzelle:

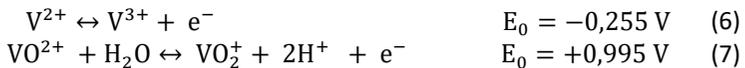


Gesamte Zellreaktion:



Beim Laden der Zelle wird in der positiven Halbzelle vierwertiges Vanadium zu fünfwertigem Vanadium oxidiert. In der negativen Halbzelle wird dreiwertiges Vanadium zu zweiwertigem Vanadium reduziert vgl. Abbildung 2.

Wird die Zelle entladen, dreht sich der Prozess um. Durch diesen Vorgang ergeben sich folgende Standardpotentiale [36]:



Aus (6) und (7) ergibt sich die Potentialdifferenz einer Vanadium-Flow-Batterie von 1,250 V. Der genaue Ablauf der Reaktion auf molekularer Ebene ist im Anhang A beschrieben. Mit der Annahme, dass die Aktivität aller redoxaktiven Spezies und die des Wassers gleich sind, ist die Aktivität einer Spezies proportional zu deren Konzentration. Es folgt aus (2) somit:

$$E_{OCV} = E^0 + \frac{GT}{z_e F} \ln \left(\frac{a(\text{V}^{2+}) \cdot a(\text{VO}_2^+) \cdot a^2(\text{H}^+)}{a(\text{V}^{3+}) \cdot a(\text{VO}^{2+}) \cdot a(\text{H}_2\text{O})} \right) \quad (8)$$

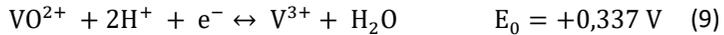
Um eine möglichst genaue Berechnung des Potentials zu ermöglichen, müssen zusätzlich

- alle Reaktanten der Reaktion, speziell die H^+ -Ionen, berücksichtigt werden [29] [31],
- das Donnan-Potential inkludiert werden [37],
- Ungleichgewichte in der Elektrolytzusammensetzung sowie abweichende Volumina über die Konzentrationsverteilung berücksichtigt werden.

Der Standardelektrolyt liegt unter idealen Bedingungen bei der Anlieferung in einem Mischverhältnis von 1:1 aus V^{3+} und V^{4+} vor. Dies entspricht einem negativen Ladezustand von etwa -50 %. Bei der ersten Inbetriebnahme, der initialen Konditionierung der Flow-Batterie, muss das Gemisch aus V^{3+} - und V^{4+} -Ionen durch Zuführen von Energie sortiert werden. Nach dem Sortieren

befinden sich im Anolyt-Tank die V^{3+} -Ionen und im Katholyt-Tank die V^{4+} -Ionen. Der Ladezustand ist in diesem Zustand null.

Die dabei ablaufende Reaktion (9) ist in [38] und [39] erläutert.



Die Summe aus den Potentialen (6) und (7) ergibt das typische Zellpotential einer vollgeladenen Vanadium-Flow-Batterie-Zelle mit einem einmolaren Elektrolyt. In der Realität ergibt sich durch die höhere Vanadium-Konzentration und die Spannung an der Membran, dem Donnan-Potential, eine etwas höhere Spannung [40, 41]. Ein Standardelektrolyt [33] mit 1,6 mol Vanadium pro Liter ergibt somit eine nutzbare Zellspannung von etwa 1 – 1,6 V abhängig von dem Ladezustand des Elektrolyts.

Wie aus Gleichung (8) ersichtlich ist, hängt die Zellspannung direkt vom molaren Anteil der verschiedenen Spezies der Elektrolyte ab. Damit ist die Zellspannung auch ein direktes Maß für den Ladezustand, den State of Charge, der Elektrolyte.

Abbildung 2 zeigt am Beispiel des Anolyts den Zusammenhang zwischen dem State of Charge und der Konzentration der V^{2+} - und V^{4+} - Spezies in einem Standardelektrolyt [33] mit 1,6 mol Vanadium pro Liter. Deutlich wird hierbei, dass sich die Konzentration über den Ladezustand linear verschiebt. Der Katholyt verhält sich analog dazu.

Die resultierende Spannung über den State of Charge lässt sich für die Vanadium-Flow-Batterie-Zelle, wie in Abbildung 3 gezeigt, beschreiben [35].

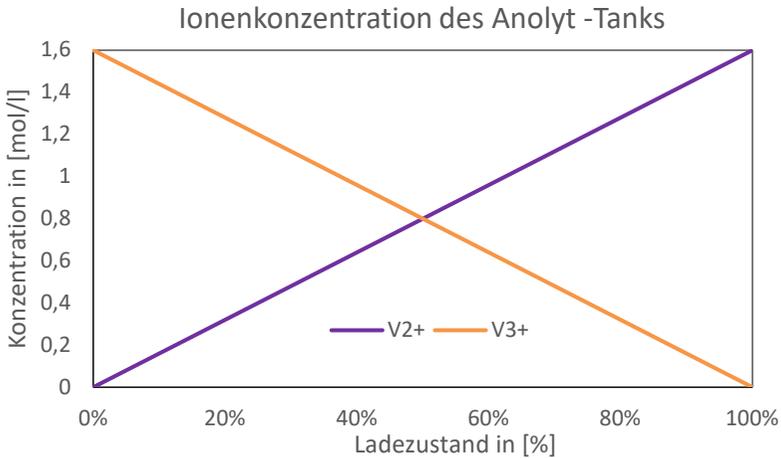
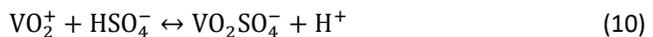


Abbildung 2: Ideale molare Ionenkonzentration des Analyts in Abhängigkeit vom Ladezustand

In einem Energiespeichersystem (ESS) soll eine möglichst hohe Energiedichte erzielt werden. Je mehr Vanadium pro Volumen gelöst ist, desto höher ist die Energiedichte. Begrenzt wird die Energiedichte vor allem durch das fünfwertige Vanadium, welches die geringste Löslichkeit besitzt [17, 42]. In [43] wird das Reaktionsgleichgewicht zwischen den gelösten Vanadiumoxid-Spezies und dem festen Vanadiumpentoxid beschrieben. Typischerweise wird das Vanadium in 5-molarer Schwefelsäure, H_2SO_4 , gelöst [42, 44]. Die freien Protonen der Schwefelsäure verbessern die Löslichkeit des Vanadiumpentoxids [37] und erhöhen die Leitfähigkeit des Elektrolyts [45]. Durch die Bildung eines stabilen Komplexes mit Sulfat-Ionen gemäß (10) wird die Löslichkeit von fünfwertigem Vanadium weiter erhöht.



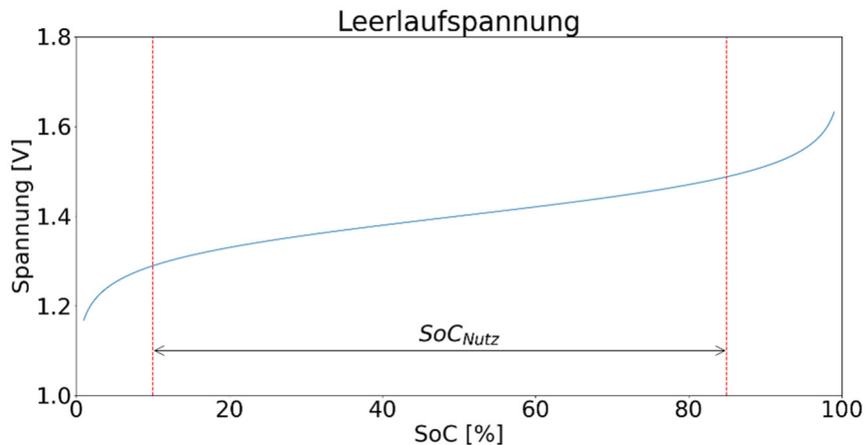


Abbildung 3: OCV in Abhängigkeit vom State of Charge (SoC) mit eingezeichnetem nutzbaren SoC-Bereich

Der Zusammenhang zwischen der temperaturabhängigen Löslichkeit des fünfwertigen Vanadiums und damit der temperaturabhängigen Energiedichte des Speichers wurde in [43] untersucht. Die Stabilitätsgrenze, an der fünfwertiges Vanadium (V^{5+}) beginnt irreversibel auszufallen, ist abhängig von der Konzentration des gelösten Vanadiums, dem State of Charge und der Temperatur. Aus Abbildung 4 ist ersichtlich, dass sich bei einem State of Charge von 100 % die Löslichkeit bereits bei 30°C reduziert [46]. In der Industrie hat sich daher eine Vanadium-Konzentration von 1,6 mol/l durchgesetzt. Bei 1,6 mol/l ist die Elektrolytlösung bis ca. 35°C stabil [33]. Der Anteil an Vanadium einer 1,6 molaren Elektrolytlösung liegt bei 5,5 % – 6,5 % Gewichtsprozent. Durch die Zugabe von Salzsäure lässt sich die Löslichkeit verbessern und dadurch die nutzbare Energiedichte erhöhen [42, 47]. Da es sich hierbei um ein spezielles von PNNL (Pacific Northwest National Laboratory) entwickeltes Verfahren handelt, für das Lizenzgebühren anfallen, soll dies im Folgenden nicht weiter berücksichtigt werden.

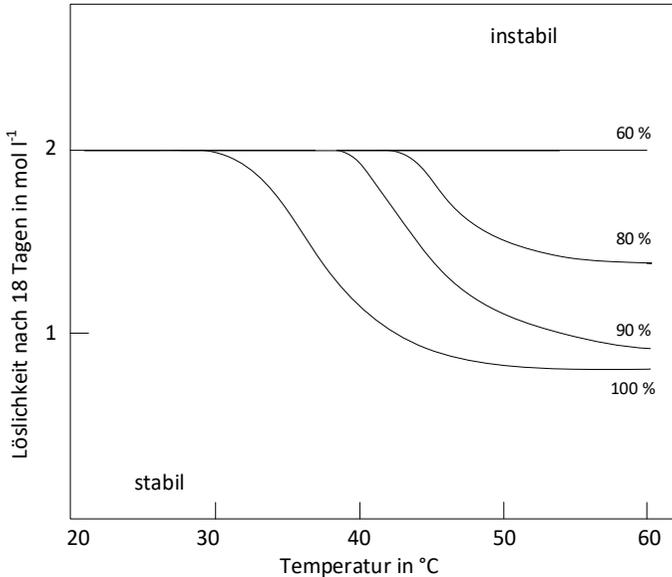


Abbildung 4: Löslichkeit von V^{5+} in Abhängigkeit von der Temperatur und dem Ladezustand nach 18 Tagen Lagerung in Anlehnung an [40]

Die Leitfähigkeit des positiven Elektrolyten σ_+ und des negativen Elektrolyten σ_- ist in zwei Untersuchungen publiziert [29, 48]. Es ist zu beachten, dass die Leitfähigkeit von der Temperatur und dem Ladezustand abhängig ist. In [28] wurde das arithmetische Mittel der Leitfähigkeit bei 298 K bestimmt:

$$\sigma_+ = 29,9 \text{ Sm}^{-1} + 14,3 \text{ Sm}^{-1} \cdot \text{SoC}_+ \quad (11)$$

$$\sigma_- = 19,2 \text{ Sm}^{-1} + 9,0 \text{ Sm}^{-1} \cdot \text{SoC}_- \quad (12)$$

Die Leitfähigkeit σ der Elektrolyte spielt im Zusammenhang mit dem Innenwiderstand der Zelle und den Shunt Currents (vgl. Kapitel 2.8) eine wichtige Rolle.

2.6. Kapazität

Ein entscheidendes Merkmal eines Energiespeichers ist dessen volumenbezogene und gewichtsbezogene Kapazität. Mittels des ersten

Faradayschen Gesetzes kann der Zusammenhang zwischen der Stoffmenge und der Ladung einer elektrochemischen Reaktion beschrieben werden. Die Ladungsmenge, die in eine Batterie eingebracht oder einer Batterie entnommen werden kann, steht in einem festen Verhältnis zu den an der Reaktion teilnehmenden Molekülen [49].

$$Q = z \cdot F \cdot n = I \cdot t \quad (13)$$

Q	Ladung in Coulomb
z	Anzahl der übertragenen Elektronen
F	Faraday-Konstante mit $9,6485 \cdot 10^4 \frac{As}{mol}$
n	Stoffmenge in mol
I	Strom in Ampere
t	Zeit in Sekunden

Für die Vanadium-Chemie der Flow-Batterie gilt, dass jeweils ein Elektron ausgetauscht wird. Daraus folgt $z = 1$. Die spezifische Kapazität C_{spez} in $\frac{Ah}{l}$ lässt sich aus dem Anteil des Vanadiums im Elektrolyt, der Vanadium-Konzentration in mol/l, berechnen. In Gleichung (14) ist dies für handelsübliche Elektrolyte mit 1,6 mol Vanadium pro Liter berechnet.

$$C_{spez} = z \cdot F \cdot c_v \cdot \frac{1}{2} = F \cdot 1,6 \frac{mol}{l} \cdot \frac{1}{2} = 77184 \frac{C}{l} = 21,44 \frac{Ah}{l} \quad (14)$$

C_{spez}	Spezifische Speicherkapazität in Amperestunden pro Liter, $\frac{Ah}{l}$
c_v	Vanadium-Konzentration in Mol pro Liter, $\frac{mol}{l}$

Aus der spezifischen Speicherkapazität (14) lässt sich durch eine Multiplikation mit der maximalen Zellspannung E^0 die maximale volumetrische Energiedichte ermitteln:

$$\text{Energiedichte} = C_{spez} \cdot E^0 = 21,44 \frac{Ah}{l} \cdot 1,587 V = 34,03 \frac{Wh}{l} \quad (15)$$

Dabei ist zu beachten, dass die real nutzbare Energiedichte dadurch eingeschränkt wird, dass in technischen Systemen die Flow-Batterie nicht bis auf 0 Volt entladen werden kann. Auch ist die Energie, die bei der initialen Konditionierung gespeichert worden ist, technisch nicht nutzbar. Das technisch nutzbare Kapazitätsfenster wird in einer realen Flow-Batterie durch die Innenwiderstände, den Umrichter und andere Verluste reduziert. Der in (15) berechnete Wert bezieht sich damit nur auf die theoretische Energiedichte des Elektrolyts. Die tatsächliche volumetrische Energiedichte des Gesamtsystems inklusive aller für den Betrieb notwendigen Hilfssysteme ist daher geringer.

2.7. Kapazitätsreduktion

In Kapitel 2.5 ist das Mischungsverhältnis von den V^{3+} - und V^{4+} -Ionen im Auslieferungszustand des Elektrolyts mit 1:1 angegeben. Im Betrieb kann es durch Crossover-Effekte⁵ an der Membran zu einer Verschiebung der Ionenkonzentration kommen [45,46]. Durch die Verschiebung des Gleichgewichts der Ionenkonzentration (zum Beispiel V^{3+} - zu V^{4+} -Ionen in dem Verhältnis 0,9:1,1) kommt es zu einer Reduktion der nutzbaren Kapazität [38]. Die dadurch verursachte Kapazitätsabnahme ist aus technischer Sicht als unkritisch zu bewerten, da sie durch ein Vermischen der beiden Tanks rückgängig gemacht werden kann. Die Verlustmechanismen und der Zustand des Elektrolyts sind in [38, 50] ausführlich besprochen. Gegenmaßnahmen, um die Kapazitätsabnahme zu minimieren, sind in [51] aufgezeigt und sollen hier nicht weiter thematisiert werden.

Ein weiterer kapazitätsreduzierender Effekt ist die Oxidation des Elektrolyts durch Luftsauerstoff. Dieser Effekt kann durch die Vermeidung eines Luftpolsters auf dem Tank minimiert werden, indem ein Inertgas, wie z. B.

⁵ Als Crossover wird der unbeabsichtigte Durchtritt eines Stoffes respektive eines Ladungsträgers durch die Membran bzw. den Separator bezeichnet. Dies ist i.d.R. ein energetischer Verlust.

Stickstoff, verwendet wird, der Elektrolyt mit einer Ölschicht bedeckt oder der Tank randvoll befüllt wird. Bei letzterem Vorgehen ist ein Überlaufkonzept vorzusehen.

Darüber hinaus gibt es diverse andere Ursachen, die negative Effekte haben und zu einer langsamen Abnahme der Kapazität führen können. Beispiele dafür sind Verunreinigungen des Elektrolyts während des Betriebs, Alterungserscheinungen, kristalline Veränderungen an den Elektroden und die schon erwähnten Crossover-Effekte an der Membran. Relevante Einflussgrößen werden aktuell in dem Projekt DegraBat [52] untersucht. Diese Effekte sind relativ klein und treten typischerweise erst bei längerem Betrieb auf. Da es sich dabei um sehr langsame Prozesse handelt, stören und verfälschen sie nicht die Messungen, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt werden. Da diese „Alterungseffekte“ auch nicht direkt etwas mit dem Thema dieser Arbeit zu tun haben, werden sie hier nicht weiter betrachtet.

2.8. Shunt Current

Durch die erwähnte Leitfähigkeit der Elektrolyte sind die hydraulischen Leitungen ebenfalls als elektrische Leiter zu betrachten. Die hydraulische Versorgung der Zellen in dem Stack erfolgt parallel, während sich die Zellen in einer elektrischen Reihenschaltung befinden. Sobald sich geladene Elektrolyte im System befinden, fließen über die Verrohrung elektrische Ströme, die als Shunt Currents bezeichnet werden. Als Shunt Current werden alle batterieinternen Ströme bezeichnet, die über einen hydraulischen Kanal fließen und somit nicht dem Laststrom über die Batterieanschlüsse zugeordnet werden können. Es wird zwischen stackinternen und stackexternen Shunt Currents unterschieden [53, 54].

In Abbildung 5 ist das elektrische Widerstands-Ersatzschaltbild mit dem mechanischen Aufbau überlagert. Der Betrag der Shunt Currents hängt neben der Leitfähigkeit der Elektrolyte gemäß (11) und (12) im Wesentlichen von der Geometrie der Kanäle und der Zellspannung und damit dem Ladezustand ab.

Durch die Reihenschaltung der Zellen entsteht ein von Zelle zu Zelle zunehmendes Potentialgefälle. Aus Abbildung 6 ist ersichtlich, dass das hydraulische Zuleitungssystem einer Flow-Batterie relativ komplex ist und aus einer Vielzahl von Teilstücken besteht. Der Widerstand eines Teilstücks des Kanals lässt sich nach (21) berechnen. Der elektrische Gesamtwiderstand des hydraulischen Systems ergibt sich aus der Summe der Teilstücke der gesamten Verrohrung. Dies bezieht sich sowohl auf Kanäle im Stack als auch Rohrleitungen außerhalb des Stacks.

$$R_{Kanal} = \frac{1}{\sigma} \cdot \frac{l_{Kanal}}{A_{Kanal}} \quad (16)$$

R_{Kanal}	Widerstand des Kanals
l_{Kanal}	Länge des Kanals
A_{Kanal}	Querschnitt des Kanals
σ	Leitfähigkeit des Elektrolyts

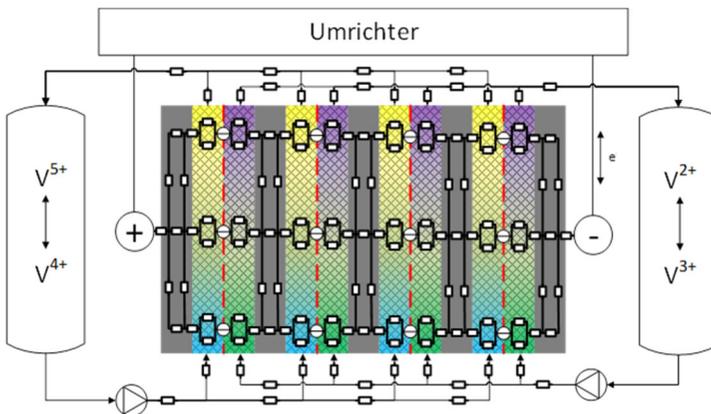


Abbildung 5: Widerstands-Ersatzschaltbild eines RFB-Stacks inklusive der Shunt-Current-Strompfade und der Spannungsquelle über der Membran

Prinzipiell ergibt sich aus Gleichung (16) zusammen mit dem hydraulischen Widerstand des Kanals ein Optimierungsproblem zwischen Shunt Currents

und hydraulischen Verlusten (Pumpenverlusten). Dieses Problem ist in [29, 55–57] und weiteren Arbeiten untersucht worden und im Folgenden nur qualitativ zusammengefasst.

- Je länger und dünner ein Kanal ist, desto größer ist der elektrische Widerstand für den Shunt Current und desto geringer sind die damit verbundenen Verluste an Batteriekapazität. Dieser Zusammenhang wird innerhalb eines Stacks genutzt, indem die Leitungen der stackinternen Verteilrohre zu den eigentlichen Zellen, zum Beispiel durch eine Mäanderstruktur, verlängert werden. Werden mehrere Stacks elektrisch in Reihe geschaltet, treten die Shunt Currents nicht nur zwischen den einzelnen Zellen, sondern auch zwischen den Stacks auf. Um die Shunt Currents zwischen den Stacks zu begrenzen, wird in [58] ein langes Rohr als Verbindungsstück zwischen den Stacks genutzt.
- Je länger und dünner ein Kanal ist, desto größer wird der hydraulische Widerstand, wodurch die hydraulischen Verluste steigen und damit eine höhere Pumpenleistung benötigt wird.



Abbildung 6: Acht Flow-Batterie-Stacks mit gut sichtbarer Verrohrung im Vordergrund

Die Shunt Currents hängen von der Geometrie und der Spannung und damit indirekt von dem Ladezustand der Flow-Batterie ab. Sie fließen, sobald sich geladene Elektrolyte im System befinden. Sie sind unabhängig von dem Laststrom des Stacks. In einem für die Nennlast optimierten System sind die durch Shunt Currents bedingten Verluste gering, können aber im Teillastbetrieb zu signifikanten Wirkungsgradverlusten führen.

2.9. Selbstentladung und Ladungserhaltung

Als Selbstentladung wird die Abnahme des Ladezustands über die Zeit ohne angeschlossene Last bezeichnet. In Tabelle 4 ist die Selbstentladung von gängigen Sekundärbatterien aufgeführt.

Tabelle 4: Selbstentladung verschiedener Sekundärbatterien pro Monat

Zellchemie	Selbstentladung pro Monat bei Raumtemperatur	Quelle
Lithium- Ionen	2 % – 4 %	[59, 60]
NiMH Akku	ca. 25 %	[60]
Bleiakku	4 % – 6 %	[59, 60]

Im Gegensatz zu den oben genannten Sekundärbatterien wird die Energie in der Flow-Batterie in separaten Tanks gespeichert. Daraus folgt, dass kein frischer Elektrolyt in die Zelle gefördert wird, sobald die Zirkulationspumpen abgeschaltet sind. Die Elektrolyte in den Tanks sind räumlich getrennt und können sich somit nicht entladen. Anders verhält es sich mit dem Elektrolytvolumen im Stack. Die Selbstentladung an der Membran in einer Einzelzelle verhält sich hierbei prinzipiell genauso wie die Selbstentladung einer konventionellen Sekundärzelle.

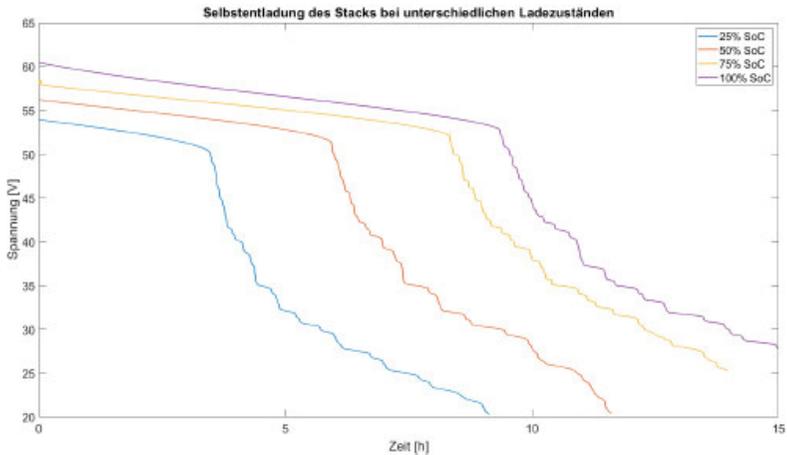


Abbildung 7: Selbstentladung eines 40-Zellen-Stacks bei verschiedenen initialen SoCs und abgeschalteten Pumpen [61]

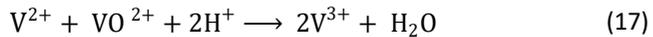
Bei der Selbstentladung im Stack kommen zum Crossover, dem unerwünschten Durchtritt von Molekülen durch die Membran, die Stack-internen Shunt Currents hinzu. Die im Stack auftretenden Shunt Currents ergeben sich gemäß [28, 38] aus der Geometrie und sind nicht direkt messbar.

Die während der Selbstentladung umgesetzte Energiemenge ist nach Abschalten der Pumpen generell auf das in dem Stack verbleibende Elektrolytvolumen begrenzt. Abbildung 5 zeigt den zeitlichen Verlauf der Stack-Spannung für verschiedene initiale Ladezustände bei abgeschalteten Pumpen [61]. Der Selbstentladevorgang lässt sich dabei in drei Phasen unterteilen [62]:

1. Die Konzentration der V^{2+} und V^{5+} -Spezies ist von dem initialen SoC abhängig. Es fließen Shunt Currents innerhalb des Stacks. Sie sind so lange der dominante Verlustmechanismus, bis der Elektrolyt im Stack soweit entladen ist, dass die Spannung zusammenbricht und die Shunt Currents entsprechend klein werden. Gleichzeitig steigt durch den niedrigeren SoC der Widerstand des Elektrolyten (vgl. (11) und (12)).

Kontinuierliche Verluste wie die Crossover-Verluste treten in dieser Phase ebenfalls auf, sind aber nicht dominant.

2. Wenn die Konzentration der V^{2+} - bzw. V^{5+} -Spezies nahe Null ist, finden noch die Reaktionen (17) und (18) statt, bis der Elektrolyt etwa den Ladezustand quasi Null erreicht hat. Nach [50] erfolgt dies nicht notwendigerweise zum gleichen Zeitpunkt.



Die Shunt Currents sind in dieser Phase bedingt durch den SoC abhängigen hohen Kanalwiderstand und die geringe Spannung der Zelle und somit des Stacks zu vernachlässigen.

3. In der letzten Phase sind alle aktiven Vanadium-Spezies aufgebraucht und es kommt nur noch zu einer Diffusion von Wasser durch die Membran ohne einen Ladungsträgeraustausch. Am Ende des Prozesses liegt auf beiden Seiten der Membran wieder der unkonditionierte Vanadium-Elektrolyt mit einer Mischung aus V^{3+} und V^{4+} -Ionen vor.

Nach Abschluss der Selbstentladung kann so lange keine Energie mehr aus der Flow-Batterie entnommen werden, bis die Zellen mit frischen Elektrolyten versorgt oder wieder geladen wurden. Soll die Flow-Batterie stets betriebsbereit sein, müssen die Pumpen ständig laufen, um die Zellen mit frischen Elektrolyten zu versorgen. Ohne Ausgleichen der Selbstentladung und der durch den Betrieb auftretenden Verluste (z.B. der Pumpenverluste) wird bei dieser Betriebsweise die in der Flow-Batterie gespeicherte Energie verbraucht.

Je nach Anwendungsfall der Flow-Batterie ist die Selbstentladung unterschiedlich zu bewerten. Bei einer Flow-Batterie, die ständig im Bereich ihrer Nennleistung arbeitet (zyklisiert), ist die Selbstentladung zu

vernachlässigen. Bei einer Flow-Batterie, die häufig Schwachlast oder Leerlaufphasen hat, ist die Selbstentladung differenzierter zu betrachten.

Standby-Applikationen wie eine USV sind mit Redox-Flow-Batterien realisierbar, allerdings muss auch hierbei die Selbstentladung überwacht werden.

2.10. Einzelzelle

Redox-Flow-Einzelzellen werden als Messzellen in Flow-Batterie-Systemen und für Forschungs- und Entwicklungszwecke verwendet. Der grundlegende Zellaufbau ist in Abbildung 1 dargestellt. Eine Einzelzelle ist in der Regel symmetrisch um die Membran aufgebaut. An die Membran schließen sich die Elektroden an, welche die Membran stützen und die Oberfläche für die Reaktion zur Verfügung stellen. Um die Zelle nach außen zu dichten und den Strom abzuleiten, folgen die Bipolarplatten respektive die Endplatte. Die aktiven Materialien werden in einen Rahmen aus Kunststoff eingesetzt. Dieser fixiert die Komponenten und integriert die Elektrolytzuleitung. In der Regel hat der Rahmen zusätzlich eine dichtende Funktion oder nimmt Dichtungsmaterialien auf. Über die Geometrie wird die Kompression der Elektroden und der Dichtungen festgelegt.

Ein Beispiel für Serientests mit Einzelzellen zur Materialerprobung ist in [63] beschrieben. Darin werden die grundlegenden Zusammenhänge verschiedener Materialkombinationen untersucht.

Im Wesentlichen werden mit der Einzelzelle folgende Werte ermittelt:

- Innenwiderstand
- Flächenspezifischer Widerstand
- Coulomb-Effizienz

Indem das Elektrolytvolumen sehr klein gewählt wird, ist es möglich, sehr viele Zyklen in kurzer Zeit durchzuführen [27]. Dies ist für die Untersuchung

des Alterungsverhaltens vorteilhaft, obgleich in der Einzelzelle keine Shunt Currents, wie in Kapitel 2.8 beschrieben, auftreten.

2.11. Ladezustandsermittlung mit OCV-Zelle

Da die Messung der OCV verlustfrei erfolgen muss, wird in kommerziellen Systemen eine Einzelzelle als Messzelle eingesetzt. Diese Messzelle wird auch als OCV-Zelle (Open-Circuit-Voltage-Zelle) bezeichnet. Bei der Messung der Spannung ist neben einem hohen Eingangswiderstand der Messschaltung auf das Bezugspotential zu achten. Das Bezugspotential der OCV-Messung liegt auf dem negativen Tankpotential. Dies entspricht bei einer hydraulischen Parallelschaltung der Zellen im Stack der halben Stack-Spannung. Üblicherweise wird die OCV-Spannung potentialfrei gemessen.

Der exakte Zusammenhang zwischen der an der OCV-Zelle gemessenen Spannung und dem Ladezustand der Elektrolyte ist in den Kapiteln 2.4 und 2.5 erläutert sowie in Abbildung 3 dargestellt.

Die OCV-Zelle wird hydraulisch parallel zum Stack angeschlossen. Die Messung des Ladezustands der Open-Circuit-Voltage-Zelle muss bei laufenden Pumpen erfolgen, da sonst Selbstentladungseffekte, wie in 2.9 beschrieben, wirksam werden und das Messergebnis verfälschen.

Wenn im Schwachlastfall die Pumpen mit reduzierter Leistung arbeiten, kann es vorkommen, dass es zur Totraumbildung in den Elektrolyt-Tanks kommt. Dies geschieht durch eine nicht optimale Vermischung der Elektrolyte in den Tanks. In diesem Fall ist eine Messung des Ladezustands mittels OCV-Spannung nicht ausreichend. Bei der Bestimmung des Ladezustands muss daher neben der OCV-Spannung auch die Pumpenhistorie berücksichtigt werden.



Abbildung 8: OCV-Zelle der SCHMID-Testbatterie am KIT (Karlsruher Institut für Technologie).

Zur Unterstützung der Bestimmung des Ladezustands kann neben der OCV-Messung ein Coulomb Counting eingeführt werden, bei dem der Lade- und Entladestrom bilanziert wird. Zusätzlich ist in Ruhephasen (Pumpen aus) die durch Crossover verursachte Selbstentladung zu berücksichtigen. Grundlegende Untersuchungen wurden hierzu in [61] vorgenommen.

Ein zyklischer Abgleich der berechneten SoC-Werte aus dem Coulomb Counting mit den SoC-Werten der OCV-Messung ist zum Beispiel möglich, wenn die Ladeschlussspannung in einem Zyklus erreicht wird oder der Laststrom null ist.

2.12. Batterie-Stack

Mehrere in Reihe geschaltete Zellen werden als Stacks bezeichnet. Es gibt keinen Standard für die Anzahl der in Reihe geschalteten Zellen. Die meisten kommerziell erhältlichen Stacks bestehen aus einer Reihenschaltung von etwa 40 Einzelzellen. Dies folgt aus einer Optimierung von hydraulischen und elektrischen Verlusten [57].



Abbildung 9: 40-Zellen-Stack der Firma Volterion; 2,5 kW, 40 V – 62 V [32]

Ein Beispiel für einen erhältlichen Stack ist in Abbildung 9 dargestellt [32]. Die Einzelzellen des Stacks sind elektrisch in Serie, hydraulisch parallel geschaltet. Abbildung 10 zeigt schematisch die Schaltung eines aus 4 Zellen bestehenden Stacks. Die Durchströmung des Stacks erfolgt von unten nach oben, um mögliche Luftblasen aus dem Stack auszutreiben. Die Elektrolytverteilung auf die einzelnen Zellen des Stacks ist üblicherweise in den Rahmen des Stacks integriert [17, 64]. Die Verteilung der Elektrolyte auf die einzelnen Zellen und innerhalb der Zellen ist ein Optimierungsproblem, zu dem es bereits viele Abhandlungen und Patente gibt. Das Thema ist weiterhin Untersuchungsgegenstand von Industrie und Wissenschaft.⁶ Die sich aus der elektrischen Serienschaltung und hydraulischen Parallelschaltung ergebenden Effekte werden in Kapitel 2.8 diskutiert.

⁶ Eine Suche auf der Webseite des Europäischen Patentamts (www.epo.org) nach nftxt = "redox flow battery" AND nftxt = "stack" ergibt über 2000 Treffer (Stand 16.07.2021).

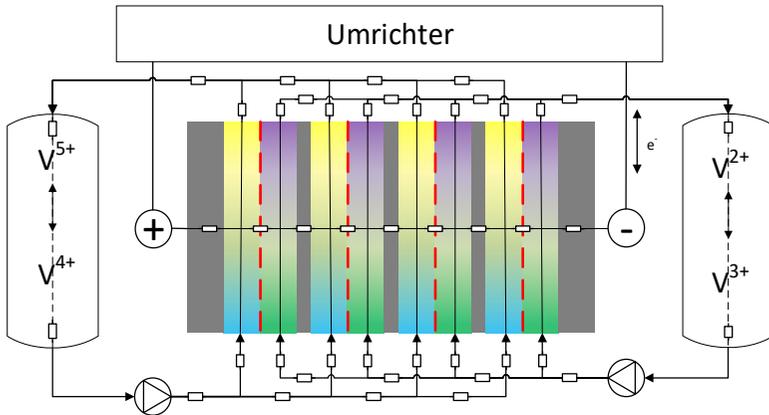


Abbildung 10: Elektrische Serienschaltung mehrerer Zellen mit paralleler hydraulischer Anströmung. Über die Elektrolytleitungen kann durch die Leitfähigkeit der Elektrolyte ein Kurzschlussstrom fließen. Dieser wird als Shunt Current bezeichnet (vgl. Abschnitt 2.8).

Wie in Abschnitt 2.5 [38, 57, 65] erläutert, hängt der Betrieb der Flow-Batterie unter anderem von der Temperatur und dem Ladezustand ab. Mit Hilfe der Open Circuit Voltage der Messzelle lässt sich der Arbeitsbereich einer Flow-Batterie so regeln, dass es zu keinen Ausfällungen und sonstigen unerwünschten Reaktionen der Elektrolyte kommt [43, 66–68]. Innerhalb dieses Arbeitsbereiches kann der Stack bis zu seinem zugelassenen Nennstrom betrieben werden. Die Festlegung des Nennstroms folgt keinen festen Regeln. Dies ist eine Abwägung zwischen Wirkungsgrad und Kosten. Prinzipiell ist bei einer geringeren Stromdichte das an dem Innenwiderstand entstehende Überpotential⁷ geringer und die Spannungseffizienz des Stacks steigt. Allerdings wird mehr Zellfläche für die gleiche Leistung benötigt. Eine zu geringe Stromdichte wirkt sich allerdings ebenfalls negativ auf die

⁷ In den meisten Artikeln über Flow-Batterien wird von „overpotential“ – Überpotential - im Sinne des Spannungsabfalls an dem Innenwiderstand gesprochen.

Gesamteffizienz aus, da in diesem Fall die Pumpverluste dominant werden [38, 57, 65]. Für die Stack-Spannung gilt:

$$U_{Stack} = n \cdot U_{OCV} + R_{Stack} \cdot I_{Stack} \quad (19)$$

U_{OCV}	OCV-Spannung	in Volt
n	Anzahl der Zellen in Reihe	
R_{Stack}	Innenwiderstand des Stacks	in Ohm
I_{Stack}	Stack Strom	in Ampere

Die Leerlaufspannung des Stacks ergibt sich aus einer Multiplikation des OCV-Werts mit der Anzahl der in Reihe geschalteten Zellen des Stacks. Im belasteten Fall muss der Spannungsabfall an den Innenwiderständen berücksichtigt werden (Gleichung 18). Beim Laden ist der Strom positiv, beim Entladen negativ. Die aus Abbildung 3 bekannte Kurve der Leerlaufspannung, die die Stack-Spannung in Abhängigkeit des Ladezustands darstellt, verschiebt sich im Lastfall um den Spannungsabfall an den Innenwiderständen der Zelle oder des Stacks. Durch den Spannungsabfall am Innenwiderstand wird die maximal oder minimal zulässige Stack-Spannung früher als an der Messzelle erreicht. Sobald die maximale oder minimale Stack-Spannung erreicht ist, muss entweder der Strom reduziert werden, zum Beispiel durch Umschalten von Konstantstromladen auf Konstantspannungsladen, wie in Abbildung 12 dargestellt, oder der Lade- bzw. Entladevorgang muss abgebrochen werden. Es ist ersichtlich, dass durch eine Reduktion des Stroms in SoC-Randbereichen die nutzbare Kapazität der Elektrolyte steigt. Um eine möglichst hohe Lebensdauer zu erreichen, wird die theoretisch maximale Batteriekapazität in der Regel nicht voll ausgenutzt [52].

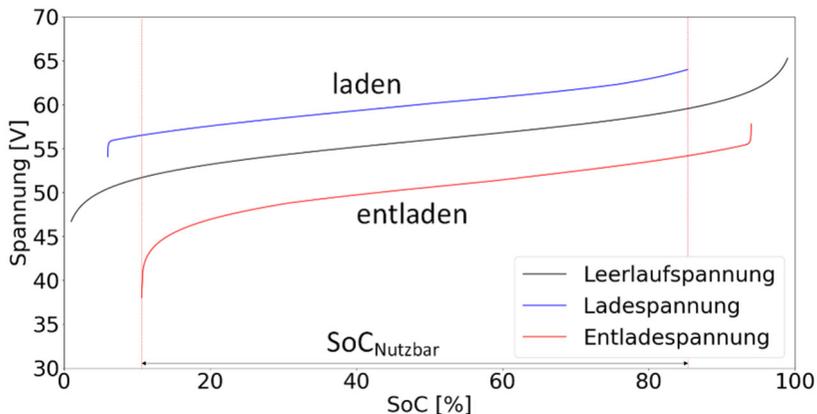


Abbildung 11: Stack-Spannungsverlauf bei $I_{Stack} \neq 0 A$ ohne Konstanzspannungsladen (blau) bzw. Konstanzspannungsentladen (rot) in den SoC-Randbereichen. Die Leerlaufspannung ist schwarz dargestellt.

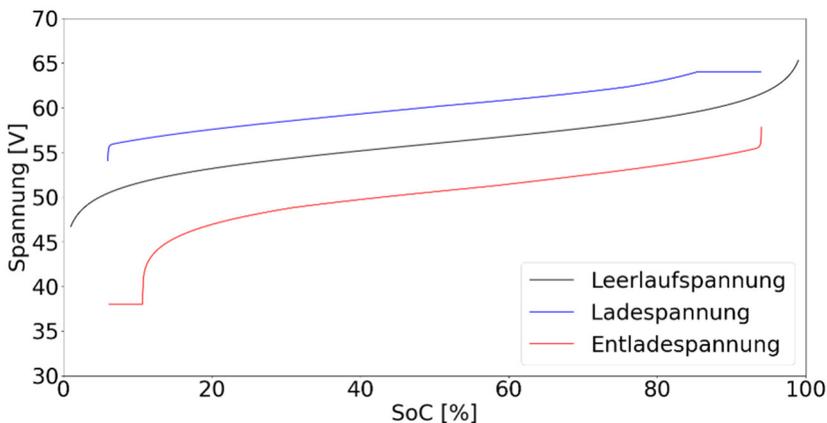


Abbildung 12: Verlauf der Stack-Spannung bei $I_{Stack} \neq 0 A$ mit Konstanzspannungsladen (blau) und Konstanzspannungsentladen (rot) in den SoC-Randbereichen. Die Leerlaufspannung ist schwarz dargestellt.

2.13. Innenwiderstand eines RFB-Stacks

Der Innenwiderstand des Stackes ergibt sich durch die Serienschaltung einer definierten Anzahl von Zell-Innenwiderständen. Zusätzlich muss der durch den leitfähigen Elektrolyten entstehende Strompfad berücksichtigt werden. Diese Ströme werden als Shunt Current bezeichnet (vgl. 2.13).

Die Innenwiderstände der Bipolarplatten, der Elektroden und der Membranen lassen sich aus den ASR-Werten bestimmen. In Tabelle 5 sind typische Werte aufgeführt.

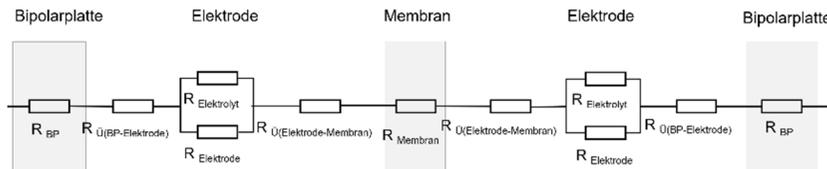
Tabelle 5: Typische ASR-Werte der Zellmaterialien von RFB

Komponente	Material	ASR in (Ω cm^2)	Dicke in (mm)	Quelle
Bipolarplatte	PPG86	0,012	2	[14]
	BBP4	0,005	2	[15]
Elektrode	Filz	0,05-0,35	3	[69]
Membran	FAP450	0,72	0,05	[25]
	gAM40	0,65	0,044	[70]
	N117	1,06	0,183	[26]

Neben den Innenwiderständen sind die Übergangswiderstände an den Materialübergängen relevant. Sie sind von den Zellmaterialien und der Kompression des Elektrodenmaterials abhängig. Mit zunehmender Kompression sinken die Übergangswiderstände [22, 69]. Zusätzlich bildet der Elektrolyt in der porösen Elektrode parallele Strompfade zur Elektrode aus. Messtechnisch sind die einzelnen Übergangswiderstände und die parallelen Strompfade schlecht zu erfassen. Abbildung 13 zeigt das Widerstands-Ersatzschaltbild einer Zelle, Abbildung 14 das vereinfachte Widerstands-Ersatzschaltbild einer Zelle. Berücksichtigt man zusätzlich die Leerlaufspannung der Zelle (vgl. 2.9), erhält man das vereinfachte Ersatzschaltbild einer Zelle (Abbildung 15).

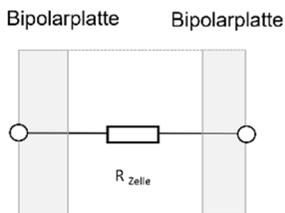
Verschaltet man mehrere Zellen zu einem Stack, muss beachtet werden, dass der Innenwiderstand der Bipolarplatten nicht doppelt berücksichtigt wird.

Außerdem muss der Strompfad durch den Elektrolyt über die hydraulische Verrohrung berücksichtigt werden (vgl. 2.8 und Abbildung 5).



- R_{BP} = Innenwiderstand der Bipolarplatte
- $R_{U(BP-Elektrode)}$ = Übergangswiderstand Bipolarplatte / Elektrode
- $R_{Elektrolyt}$ = Innenwiderstand des Elektrolyts
- R_{Felt} = Innenwiderstand des Elektrodenmaterials
- $R_{U(Elektrode-Membran)}$ = Übergangswiderstand Elektrode / Membran
- $R_{Membran}$ = Innenwiderstand der Membran

Abbildung 13: Widerstands-Ersatzschaltbild einer Einzelzelle ohne Spannungsquelle an der Membran



R_{Zelle} = Innenwiderstand der Zelle

Abbildung 14: Vereinfachtes Widerstands-Ersatzschaltbild einer Zelle ohne Spannungsquelle an der Membran

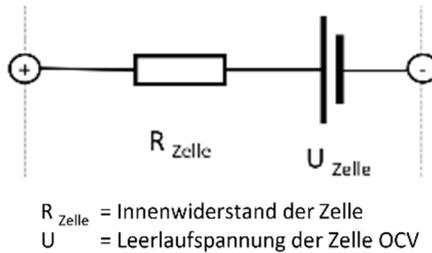


Abbildung 15: Ersatzschaltbild einer Zelle

In der Literatur findet man die in Tabelle 6 aufgeführten ASR-Werte für Stacks. Prinzipiell sind die ASR-Werte und die daraus resultierenden Innenwiderstände der Zellen im Kontext mit der Flussrate und der damit verbundenen Pumpenleistung zu betrachten [21]. Die Zellgeometrie hat einen untergeordneten Einfluss, da die Werte flächenbezogen sind.

Tabelle 6: Typische ASR-Werte aus der Literatur für Stacks

Bemerkung	ASR	Quelle
Wert aus 2009	2,96 Ohm cm ²	[71]
Wert aus 2015	1 Ohm cm ²	[72]
Wert aus 2016	1,5 Ohm cm ²	[73]
Mittelwert	1,82 Ohm cm ²	

Vereinfacht soll in dieser Arbeit mit dem Mittelwert aus Tabelle 6 gerechnet werden, durch weitere Material und Konstruktionsoptimierungen ist mit einer weiteren Reduktion der Werte in der Zukunft zu rechnen. Über den ASR kann der Innenwiderstand R_{Stack} in Abhängigkeit von der Zellfläche A_{Zelle} wie in Gleichung (20) berechnet werden.

$$R_{\text{Stack}} = \frac{\text{ASR}}{A_{\text{Zelle}}} \cdot n \quad (20)$$

Mit R_{Stack} berechnet sich der Kurzschlussstrom I_{SC} für einen Stack mit n Zellen folgendermaßen:

$$I_{SC} = \frac{n \cdot U_{OCV}}{R_{Stack}} = U_{OCV} \cdot \frac{A_{Zelle}}{ASR} \quad (21)$$

Der maximale Strom bzw. der Kurzschlussstrom einer Flow-Batterie ist für das Auslegen der Leistungselektronik ein wichtiger Parameter. Er hängt von dem in der Zelle vorhandenen Elektrolyt und der darin enthaltenen Energie ab. In der Regel kann davon ausgegangen werden, dass der Elektrolyt im Kurzschlussfall bei der Stack-Passage komplett entladen wird. Eine Besonderheit der Flow-Batterie ist dabei, dass der Kurzschlussstrom direkt mit der Flussrate des Elektrolyts korreliert und beim Abschalten der Pumpen abklingt [74].

2.14. Pumpen und Verrohrung

Wie in Abbildung 1 dargestellt, wird der positive und negative Elektrolyt in einem geschlossenen System bestehend aus den Elektrolyt-Tanks, dem Rohrleitungssystem und den Zellen des Stacks im Kreis gepumpt. Im Betrieb muss sichergestellt werden, dass immer ausreichend Reaktionspartner in den Zellen zur Verfügung stehen. Der Durchfluss der Pumpen korrespondiert demnach mit dem Lade- bzw. Entladestrom der Flow-Batterie.

Der von der Pumpe zu fördernde Elektrolytstrom \dot{V}_{Stack} im Verhältnis zu dem Batteriestrom I wird nach [63] gemäß (22) berechnet:

$$\dot{V}_{Stack} = FF \cdot n_{Zellen} \cdot \frac{I}{z \cdot F \cdot c_{Vanadium\ gesamt}} \quad (22)$$

FF	Flow-Faktor
n_{Zellen}	Anzahl der Zellen
z	Anzahl der involvierten Elektronen
F	Faraday-Konstante in As/mol
$c_{Vanadium\ gesamt}$	Konzentration der Reaktanten zu Beginn

Der Flow-Faktor gibt an, um welchen Faktor die Zelle oder der Stack überstöchiometrisch⁸ betrieben wird. Ein Flow-Faktor von 4 bedeutet demnach, dass 4 mal so viel Elektrolyt durch den Stack gefördert wird, wie eigentlich für die Reaktion bei 100% Umsetzung notwendig wäre. Der Flow-Faktor muss immer größer sein als der des stöchiometrische Betrieb, da es sonst zu unerwünschten Nebenreaktionen und zur irreversiblen Zerstörung der Zelle kommt [46]. Typischerweise wird ein Flow-Faktor zwischen 4 – 8 gewählt. In Randbereichen des zulässigen Betriebspunkt kann der Flow-Faktor höher gewählt werden.

Während der Passage der Elektrolyte durch die Zelle ändert sich der State of Charge der Elektrolyte gemäß dem eingepprägten Strom. Die in Kapitel 2.5 beschriebene Abhängigkeit der Leitfähigkeit der Elektrolyte vom State of Charge führt zu einer ungleichen Stromdichteverteilung innerhalb der Zelle. Dies wurde in [17] untersucht und ist qualitativ in Abbildung 16 dargestellt.

Die unterschiedlichen Stromdichten infolge des sich bei der Zellpassage ändernden SoC führen zu einem positionsabhängigen Überpotential in der Zelle, welches im Rahmen der Querleitfähigkeit der Bipolarplatte, der Elektrode und der Elektrolyte ausgeglichen wird. Alle innerhalb der Zelle fließenden Kompensationsströme sind als Verluste zu bewerten. Diese Verluste sind umso höher, je größer der Gradient des SoC innerhalb der Zelle ist. Durch eine Erhöhung des Flow-Faktors und der damit verbundenen Verringerung des SoC-Gradienten der Zelle wird dieser Effekt minimiert.

⁸ Bei einem stöchiometrischen Betrieb wird exakt so viel Elektrolytvolumen zur Verfügung gestellt, wie es zur Aufrechterhaltung der Reaktion notwendig ist (Flow Faktor = 1). Bei einem überstöchiometrischen Betrieb wird mehr Elektrolyt durch die Zelle gepumpt, als für die Reaktion notwendig ist.

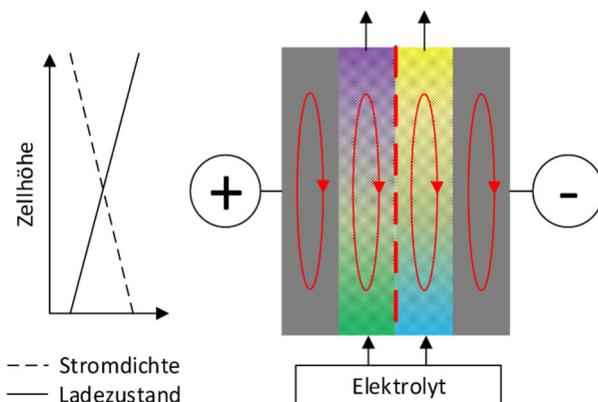


Abbildung 16: Qualitative Stromdichte und SoC-Verteilung innerhalb einer Zelle während des Ladevorgangs. Rot eingezeichnet sind die internen Kreisströme durch Potentialunterschiede während des Ladevorgangs. In der Realität sind die Verläufe nichtlinear.

Bei den eingesetzten Pumpen ist neben einer ausreichenden Förderleistung auch auf die entsprechende Beständigkeit gegen die in der Batterie eingesetzten Chemikalien zu achten. Es bieten sich magnetgekoppelte Zentrifugalkreiselpumpen an [75, 76]. Der Zusammenhang zwischen Pumpenleistung und Pumpenwirkungsgrad ist nichtlinear. Gemäß [75] steigt mit der Fördermenge der Pumpe der Pumpenwirkungsgrad an. Bei steigendem Förderdruck sinkt der Wirkungsgrad. Eine typische Pumpenkennlinie ist im Anhang G angegeben.

Um den Wirkungsgrad eines Flow-Batterie-Systems zu optimieren, ist eine Anpassung der Pumpenleistung über die Drehzahl der Pumpe an den aktuellen Betriebszustand sinnvoll. Die Pumpendrehzahl hängt unter anderem vom State of Charge, dem aktuellen Lade- oder Entladestrom, der Temperatur der Elektrolyte und der Kennlinie der Pumpe ab. Die Versorgung der Pumpen kann über AC oder DC erfolgen und wird von dem Anlagenkonzept vorgegeben.

2.15. Tankeinheit

Jede Flow-Batterie benötigt mindestens einen Katholyt- und einen Anolyt-Tank⁹. Wie in Abbildung 5 dargestellt, wird der Elektrolyt nach der Stack-Passage wieder in denselben Tank rückgeführt. Dies führt zu einer kontinuierlichen Durchmischung der Elektrolyte mit unterschiedlichem SoC. Eine homogene Durchmischung des Tankinhalts ist als optimal zu betrachten. Der nach der Stack-Passage in den Tank zurückströmende Elektrolyt soll sich demnach möglichst homogen in diesem verteilen. Es ist ersichtlich, dass das Verhältnis aus Volumenstrom und Tankinhalt einen Einfluss auf die Durchmischung hat.

Der im Betrieb vorkommende Volumenstrom ist so zu wählen, dass er den Elektrolyt im Tank ausreichend durchmischt, um Totvolumina zu vermeiden. Da der in Totvolumina befindliche Elektrolyt nicht an der elektrochemischen Reaktion teilnimmt, ist dadurch die Kapazität der Flow-Batterie verringert. Es kann also sinnvoll sein, die Pumpen temporär mit einem höheren Volumenstrom als für die elektrochemische Reaktion notwendig zu betreiben, um die volle Kapazität der Batterie zu mobilisieren. Dieser Effekt tritt bei Batterien mit einer großen Speichertiefe (Verhältnis von Energie zu Leistung) stärker auf. Eine zusätzliche Umwälzpumpe oder Rührereinrichtung kann die Durchmischung ebenfalls verbessern, führt jedoch zu zusätzlichem Energieverbrauch.

Ein Sonderfall sind 4-Tank-Systeme [78, 79]. Bei diesen Systemen wird der Elektrolyt nach der Stack-Passage nicht in den gleichen Tank rückgeführt, sondern in einen zusätzlichen Tank gepumpt. Es gibt also ein Tankpaar für den Katholyt und für eines für den Anolyt.

⁹ Non-Flow-Zellen, bei denen sich die Elektrolytmenge auf den in der Zelle befindlichen Elektrolyt beschränkt, sollen hier nicht betrachtet werden. Die Zink-Bromid-Zellen, wie sie in [77] beschrieben sind, sind ein entsprechendes Beispiel.

2.16. Tankpotential

Die Leitfähigkeit der Elektrolyte hat zur Folge, dass sich im gesamten hydraulischen Pfad und somit auch in den Tanks ein Potential entsprechend den Betriebsbedingungen aufbaut. Dieses Potential liegt bei ca. dem halben Stackpotential, wobei die Tankpotentiale genau eine Zellspannung auseinander liegen. Das Potential der Tanks gegen Erde ist abhängig vom Erdungskonzept der Anlage. Prinzipiell sind folgende Erdungskonzepte üblich:

- Negative Erdung
- Positive Erdung
- Mittelpunktterdung
- Keine Erdung (IT-Netz)

Abhängig von dem am Tank gegen Erde anliegenden Potential sind entsprechende Maßnahmen zur Vermeidung von Potentialverschleppungen oder Gefährdungen zu treffen. Dies gilt insbesondere für Anlagen mit mehr als einem Stack in Reihe. Da die Tanks in der Regel aus Kunststoffen bestehen und zum Gewässerschutz doppelwandig ausgeführt sind, ist dies in der Regel gegeben.

3. Elektrotechnische Grundlagen

Im folgenden Abschnitt sollen die wesentlichen elektrotechnischen Grundlagen, Randbedingungen und Komponenten eines Flow-Batterie-Systems beschrieben werden.

3.1. Bidirektionaler Umrichter

Wie jede Batterie ist auch die Redox-Flow-Batterie eine Gleichstromquelle oder -senke. Um eine Flow-Batterie an das Wechselstromnetz anzubinden, ist daher ein bidirektionaler Umrichter, englisch PCS (Power Conditioning System), notwendig. Der Wirkungsgrad des Umrichters ist von entscheidender Bedeutung für die Effizienz des Gesamtsystems, da die Energie diesen jeweils beim Laden und Entladen verlustbehaftet passieren muss. Eine besondere Herausforderung speziell für Flow-Batterie-Umrichter ist, dass sie batterieseitig ein breites Spannungsfenster abdecken müssen, das teilweise bis nahe 0 V gehen muss, um auch Sonderbetriebsfälle, wie das initiale Laden / Konditionieren der Elektrolyte abzudecken (vgl. Abschnitt 2.5.).

Die maximale Spannung eines Stacks wird durch die Gleichung (20), sowie in 2.8 thematisierten Shunt Currents und den allgemeinen mechanischen Aufbau begrenzt [57]. Aus diesem Grund setzen kleinere Flow-Batterie-Systeme auf einen Systemaufbau mit nur einem Stack, also ohne Serienschaltung mehrerer Stacks.¹⁰ Für diese Batteriekonfiguration müssen demnach Umrichter eingesetzt werden, die in einem Spannungsbereich unterhalb der Netzscheitelspannung arbeiten. Der Umrichter muss die DC-

¹⁰ Ein Beispiel hierfür ist das am KIT vorhandene SCHMID-Testsystem CS 5/15 mit 5 kW und 15 kWh.

Spannung der Batterie hochsetzen, um Energie in das Netz einspeisen zu können. Wenn die Batterie aus dem Netz geladen wird, muss die Spannung entsprechend herabgesetzt werden. Die Anpassung der Spannungsebenen verursacht zusätzliche Verluste. Die Verluste sind umso größer, je größer die Spannungsdifferenz der beiden Spannungsebenen ist. Demnach wäre ein System, bei dem die Batteriespannung möglichst nahe an der gleichgerichteten Netzscheitelspannung liegt, am effizientesten. Der Markt für Batterieumrichter wurde in den letzten Jahren durch die rasante Entwicklung im Bereich der Photovoltaik-Umrichter und der Lithium-Ionen-Technik vorangetrieben. Spezielle für Flow-Batterien entwickelte Umrichter sind aktuell selten am Markt anzutreffen. Zu erwähnen ist hier jedoch das modulare Umrichter-Konzept der Firma TRUMPF Hüttinger, welches speziell auf die niedrige Spannung eines typischen 40-Zell-Vanadium-RFB-Stacks optimiert wurde [80]. Für Hochvoltsysteme sind ebenfalls für die RFB passende Umrichter am Markt verfügbar [81, 82]. Tabelle 7 sind einige kommerziell verfügbare Umrichter mit ihren Kenndaten zusammengestellt.

Tabelle 7: Übersicht über kommerziell verfügbare Umrichter für RFB- Systeme für verschiedene Batterietopologien.

Anbieter und Typ	Spannungsbereich	Leistung	initial laden	Effizienz (einfach)	Quelle
TRUMPF TruConvert	0 – 75 V	ab 25 kW	ja	95,4 %	[80, 83]
Studer XTH	38 – 68 V	bis 7 kW	nein	96 %	[84]
ElPower Energy Storage	bis 900 V	30 – 210 kW	n.a.	97,5 %	[81]
Freqcon	0 – 1200 V	250 – 6000 kW	ja	98 %	[82]

3.2. Elektrische Schalter

Um einen Stromkreis aufzutrennen, gibt es neben mechanischen Schaltern auch Halbleiterschalter. Tabelle 8 gibt eine Übersicht über verfügbare

automatisierte elektrische Schalter. Andere Arten wie Bipolartransistoren oder Thyristoren werden nicht betrachtet.

Tabelle 8: Übersicht und Bewertung elektrischer Schalter, Bewertungsschlüssel: ++ = sehr gut, 0 = neutral, - - = sehr schlecht

	Beidseitig sperrend	Leistungsbedarf beim Schalten	Verluste im Leistungspfad
Relais, monostabil	ja	--	+
Relais, bistabil	ja	0	+
IGBT	nein	-	-
MOSFET, Niederspannung	nein	+	++

Obwohl IGBTs mit sehr großer Stromtragfähigkeit und Sperrfähigkeit am Markt verfügbar sind, sollen sie im Folgenden ausgeschlossen werden. Beim IGBT fällt zwischen Kollektor und Emitter immer mindestens die Schleusenspannung ab und erzeugt damit Verluste [85, 86]. Gerade bei RFB-Systemen mit einer typischen Stack-Spannung von ca. 50 V kommt es hierbei zu anteilig großen Spannungsverlusten, die die gesamte Energiebilanz verschlechtern.

3.3. Relais

Ein Relais ist ein mechanisches Bauteil. Der Stromkreis wird über einen mechanischen Kontakt ähnlich einem manuellen Schalter geschlossen. Die Betätigung des laststromführenden Kontaktes erfolgt durch einen Elektromagnet. Hierbei ist zwischen monostabilen und bistabilen Relais zu unterscheiden. Ein monostabiles Relais besitzt nur einen stabilen Schaltzustand. Um in den anderen Schaltzustand zu wechseln und diesen aufrechtzuerhalten, muss die Spule des Elektromagnets dauerhaft mit Energie versorgt werden. Bistabile Relais hingegen benötigen nur einen Stromimpuls, um den Schaltzustand zu wechseln und aufrechtzuerhalten [87]. Ein bistabiles Relais benötigt nur Energie beim Wechsel zwischen zwei Schaltzuständen.

Gerade bei monostabilen Relais ist die Energie, die notwendig ist, um das Relais zu betätigen, nicht zu vernachlässigen. In Abbildung 17 ist ein typisches 500 A DC Relais dargestellt.



Abbildung 17: 500 A DC-Relais mit 6 W Ansteuerleistung und etwa 0,2 Ohm ON-Widerstand

Als mechanisches Bauteil unterliegt das Relais einem Verschleiß. Neben dem normalen mechanischen Verschleiß kommt bei Hochstromrelais hinzu, dass diese beim Öffnen unter Last unter Umständen kleine Lichtbögen ziehen können. Diese beschleunigen die Alterung und führen im schlimmsten Fall zu einem Verschweißen des Schaltkontaktes. Unter optimalen Bedingungen liegt die zu erwartende mechanische Lebensdauer eines typischen Leistungsrelais bei etwa 1 Million Schaltspielen, wobei die Lebensdauer mit steigender DC-Spannung und Strombelastung (während des Schaltvorgangs) deutlich absinkt [88]. Für eine Flow-Batterie mit etwa 50 V und 300 A ist mit einer Lebensdauer von etwa 20000 Schaltvorgängen auszugehen. In einer Hochvoltkonfiguration mit 900 V sind bei gleichem Strom nur noch etwa 40 Schaltvorgänge zu erwarten.

Ein Vorteil des Relais ist der im Verhältnis zu Halbleiterschaltern sehr geringe Durchlasswiderstand bei gleichzeitiger isolierter Ansteuerung und dem Sperrvermögen unabhängig von der Polarität der Spannung.

3.4. MOSFET

Der MOSFET ist ein Feldeffekttransistor, welcher über eine Spannung gesteuert wird. Die genaue Funktionsweise des MOSFET kann in [85] nachgelesen werden. An dieser Stelle soll nur auf einzelne Themen, welche für die vorliegende Arbeit relevant sind, hingewiesen werden. Die Ansteuerung erfolgt über eine Spannung zwischen Gate und Source. Somit liegt das Ansteuerpotential immer auf demselben Potential wie der Laststrom. Die Ansteuerung muss demnach ggf. entsprechend potentialgetrennt ausgeführt werden. MOSFETs für Hochstrom-Applikationen werden in der Regel als vertikales Bauteil mit unten liegendem Drain und oben liegendem Gate und Source gefertigt. Durch die Materialdicke (und damit die Kanallänge) ergeben sich die Durchbruchfeldstärke und der ON-Widerstand. Durch das Parallelschalten mehrerer MOSFET-Zellen kann der ON-Widerstand weiter reduziert werden. Das Parallelschalten von MOSFETs ist wegen der positiven Temperaturkoeffizienten möglich. Es findet automatisch eine Angleichung der Strombelastung statt.

Durch den internen Aufbau des MOSFET, wie er in Abbildung 18 exemplarisch dargestellt ist, ist ersichtlich, dass der MOSFET intrinsisch über eine rückwärts gerichtete Diode verfügt. Diese wird in der Regel als Body-Diode oder Revers-Diode bezeichnet. Durch diese Diode ist das Sperrverhalten des MOSFET polaritätsabhängig [85]. Dies ist in dem exemplarischen Kennlinienfeld in Abbildung 20 zu erkennen. Über eine Serienschaltung aus zwei MOSFETs, wie in Abbildung 19 dargestellt, kann ein in beide Richtungen sperrender Schalter realisiert werden. Hierbei erhöht sich der ON-Widerstand der Baugruppe. Bei dieser Art der Schaltung ist es wichtig, dass der oben liegende MOSFET entsprechend potentialgetrennt zu dem unten liegenden MOSFET angesteuert wird.

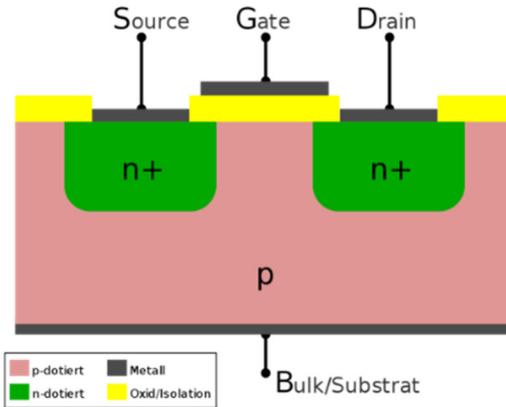


Abbildung 18: Aufbau eines Feldeffekttransistors (MOSFET)

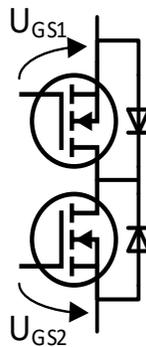


Abbildung 19: Zwei in Reihe geschaltete MOSFETs, um einen bidirektional sperrenden Schalter zu realisieren. Zu beachten sind die unterschiedlichen Gate-Bezugspotentiale.

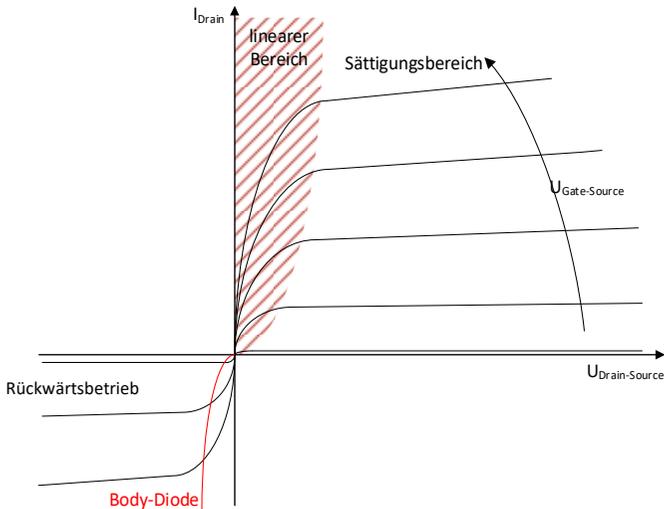


Abbildung 20: Kennlinienfeld eines MOSFET inkl. Rückwärtsbetrieb, vgl. [85]

3.5. Spannungsmessung

Die Stack-Spannung sowie die Open Circuit Voltage (OCV) müssen für eine korrekte Funktion der Flow-Batterie möglichst exakt gemessen werden. In Abbildung 21 ist die verwendete Messschaltung in einem Blockschaltbild dargestellt. Grundlegende Funktionen des Operationsverstärkers sowie die Grundschaltung des nicht invertierenden Verstärkers sind in [89] erläutert. Über die Eingangsbeschaltung wird das zu messende Spannungssignal auf den Eingangsspannungsbereich des Operationsverstärkers angepasst. Durch den Operationsverstärker wird die Impedanz gewandelt, so dass quasi leistungslos gemessen wird. Nach dem Operationsverstärker wird das skalierte analoge Signal von einem Analog-Digital-Wandler erfasst und auf einem Bus zur Verfügung gestellt.

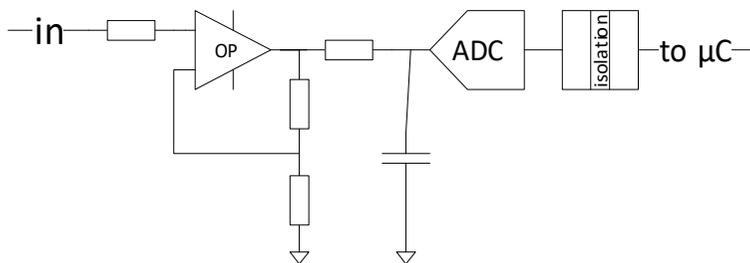


Abbildung 21: Prinzipielle Messschaltung mit einem nicht invertierenden Operationsverstärker und potentialgetrennten μC -Interface. Die notwendige potentialgetrennte Hilfsversorgung ist nicht dargestellt.

Allgemein ist bei der Spannungsmessung auf das Bezugspotential zu achten, insbesondere wenn mehrere Spannungen mit unterschiedlichen Bezugspotentialen gemessen werden sollen. Bei der Flow-Batterie kommt dies zum Beispiel bei der Stack-Spannung und der OCV-Spannung vor. Die Stack-Spannung bezieht sich auf den negativen Pol des Stacks. Die OCV-Spannung hingegen bezieht sich auf das negative Tankpotential. Dies liegt, wie in Abschnitt 2.15 erläutert, bei etwa dem halben Stack-Potential.

In der Regel ist es sinnvoll, für die weitere Verarbeitung der Spannungswerte diese zu digitalisieren. Geeignete Analog-Digital-Wandler sind am Markt als diskrete Bausteine verfügbar oder bereits in einen Mikrocontroller integriert. Auf die Digitalisierung der Messwerte soll nicht weiter eingegangen werden. Für die Messung der Stack-Spannung sind in der Regel 12 bit ausreichend. Die OCV-Zellspannung sollte mit 16 bit Auflösung gemessen werden, um den Ladezustand möglichst genau zu ermitteln.

3.6. Strommessung

Eine Strommessung in der Flow-Batterie ist notwendig, um die aktuelle Leistung des Batterie-Stacks zu bestimmen. Dies ist für einen sicheren Betrieb und die Regelung der Elektrolytpumpen notwendig. Werden in einer Batterie Stacks parallel geschaltet, ist in der Regel der Strom der einzelnen parallelen

Pfade zu messen. Aus der Stromverteilung der parallelen Pfade können Rückschlüsse auf Betriebsverhalten und den Gesundheitszustand der einzelnen Stacks gezogen werden. Technisch werden meist zwei Verfahren genutzt, um den Strom in einem Leiter zu messen. Diese sind:

- Shunt Messung
- HALL-Effekt Messung

Bei der Messung mit einem Shunt (Messwiderstand) wird ein bekannter und hochpräziser Messwiderstand in den Strompfad eingebracht und der Spannungsabfall über den Widerstand gemessen. Der Vorteil des Verfahrens ist, dass es präzise ist und bei ausreichend hoher Abtastrate auch zur Messung von Strömen mit höherer Dynamik geeignet ist. Der Nachteil der Methode ist, dass der Messwiderstand in den Leistungsstrompfad geschaltet werden muss und somit zu zusätzlichen Verlusten führt.

Aktive Hall-Effekt-Sensoren messen den Strom indirekt. Sie bestehen aus einem Ringkern aus ferromagnetischem Material, welches den stromdurchflossenen Leiter umschließt. Der Vorteil ist, dass keine zusätzliche Komponente, also kein zusätzlicher Widerstand, in den Leistungspfad geschaltet werden muss. Außerdem ist die Messung konstruktionsbedingt potentialfrei. Der Nachteil ist, dass sie mit einer im Vergleich zu einer Shunt-Messung größeren Messabweichung behaftet ist.¹¹

3.7. Versorgung mit Hilfsenergie

Für den Betrieb der Hilfsaggregate, wie z. B. für die Pumpen, die Lüftung, das Batterie-Management-System und die Sensoren, wird eine Hilfsversorgung benötigt. Typischerweise ist der Energiebedarf der Elektrolyt-Pumpen dominant [90]. Die Versorgung der Steuerung und bestimmter Sensoren, wie

¹¹ Entsprechende Datenblätter sind unter <https://www.lem.com/en> zu finden (Stand 10.07.2021).

beispielsweise der Leckage-Sensoren, müssen auch bei abgeschalteter oder sich im Leerlauf befindlicher Batterie sichergestellt sein.¹²

Prinzipiell gibt es verschiedene Möglichkeiten die Hilfsenergie einer Flow-Batterie zu decken:

- Aus der Batterie selbst (dem Stack); Entnahme mittels eines DC//DC-Wandlers oder DC-Frequenzumrichters,
- Aus dem Netz; Entnahme mittels eines AC//DC-Wandler (DC-Pumpen) oder mittels eines Frequenzumrichters (AC-Pumpen),
- Aus einer zusätzlichen Quelle, wie z.B. aus einer Starterbatterie mit begrenzter Leistung,
- Eine Kombination aus den vorigen Punkten.

Bei einer Versorgung aus dem Stack ist zu beachten, dass sich der Stack über den Innenwiderstand und den Shunt Current bei abgeschalteten Pumpen selbst entlädt (vgl. Abbildung 5). Dieser Vorgang wird durch die angeschlossene Hilfsversorgung weiter beschleunigt. In diesem Fall muss ein Algorithmus implementiert sein, der dafür sorgt, dass im Stack immer so viel Restenergie vorhanden ist, so dass die Pumpen eingeschaltet werden können, um den Stack mit frischem Elektrolyt zu versorgen. Fällt das Spannungsniveau und damit der Ladezustand des Stacks, nicht des Tanks, unter das dazu notwendige Niveau, benötigt die Batterie zum Wiederanfahren externe Energie.

Wird die Hilfsenergie aus dem AC-Netz bezogen, kann die Batterie ohne ein verfügbares AC-Netz nicht betrieben werden. Dies kann mittels einer entsprechenden Schaltung umgangen werden, belastet aber den eingesetzten Wechselrichter zusätzlich. Ein Teil der Wechselrichterleistung wird beim

¹² Nach dem Wasserhaushaltsgesetz (WHG) müssen in Wasserschutzgebieten Lagertanks mit verunreinigenden Stoffen über 1000 Liter dauerhaft auf Leckage überwacht werden.

Entladen immer für die Hilfsversorgung benötigt. Die maximale Entladeleistung ist somit reduziert.

In [91, 92] wird vorgeschlagen, die Energie für die Hilfsaggregate sowohl aus der Batterie als auch aus dem Netz und bei Bedarf aus einer weiteren Quelle zu beziehen, um die Flow-Batterie immer in ihrem optimalen Betriebspunkt zu betreiben, Verluste zu minimieren und einen Dunkelstart der Batterie zu ermöglichen. In der Regel wird die Hilfsleistung 5% der Batterie-Nennleistung nicht übersteigen [93]. Gemäß der Beschreibung in Abschnitt 2.14, der Gleichung (22) und der Abbildung 48 ist der Hilfsenergiebedarf in den Randbereichen des State of Charge am höchsten. Um die Batterie auch unter widrigen Bedingungen¹³ mit der maximalen Leistung betreiben zu können, ist sicherzustellen, dass genug Pumpenleistung und Hilfsenergie zur Verfügung stehen.

In [19] werden Flow-Faktoren (vgl. Abschnitt 2.14) im Bereich 10 bis 100 vorgeschlagen. In [21] werden hohe Flow-Faktoren kritisch diskutiert, da die benötigte Hilfsleistung für die Pumpen teilweise die Nennleistung der Batterie übersteigt und somit die Batterie nicht mehr als sinnvoller Energiespeicher genutzt werden kann. Aus diesem Grund sollte die Hilfsversorgung maximal auf 10 % der Batterie-Nennleistung ausgelegt werden. Im Falle einer kombinierten Versorgung aus der Batterie selbst und einer externen Quelle (dem Netz) kann es Kostenvorteile bringen, wenn die maximale Leistung der Hilfsversorgung aus beiden Quellen anteilig bezogen werden kann. Der Einfluss auf den Systemwirkungsgrad und die Effizienz wurde in [94] untersucht und ist nachweisbar.

¹³ Weiteres Laden, wenn die Batterie bereits fast voll ist. Weiteres Entladen, wenn die Batterie fast leer ist. Laden oder Entladen, wenn der Elektrolyt kalt ist. Entladen, wenn der Elektrolyt nahe der maximalen Temperatur ist.

4. RFB-Topologien und Netzanbindung

Da es sich bei der Flow-Batterie im Allgemeinen um ein Betriebsmittel im Verteilnetz handelt, ist ein besonderes Augenmerk auf die Anbindung der Batterie an das AC-Netz zu legen. Das netzseitige Verhalten des Umrichters wird durch die entsprechenden Normen und den Grid Code des Übertragungs- oder Verteilnetzes vorgegeben.

Eine DC-Kopplung der Batterie mit externen Erzeugern und / oder Verbrauchern wird in dieser Arbeit nicht betrachtet, da es sich bei solchen Systemen in der Regel um sehr spezifische Lösungen mit geringer Allgemeingültigkeit handelt. Meist ist dazu ein auf die Applikation angepasster DC/DC-Konverter oder MPPT (Maximum Power Point Tracker) notwendig.

Größere Speichersysteme werden in der Regel aus mehreren Stacks oder einzelnen Flow-Batterien aufgebaut. Batterieseitig ergibt sich daraus eine Vielzahl an Möglichkeiten, wie aus den einzelnen Stacks, Pumpen und Tanks ein Großspeichersystem aufgebaut werden kann. In den folgenden Abschnitten werden die gängigen Topologien größerer Speichersysteme vorgestellt und diskutiert. Allgemein ist zwischen den folgenden Topologien zu unterscheiden:

- System mit elektrischer Reihenschaltung von Stacks: Hochvoltssystem (HV-System),
- System ohne elektrische Reihenschaltung von Stacks: Niedervoltssystem (NV-System).¹⁴

¹⁴ Vereinzelt gibt es Niedervoltssysteme mit einer Reihenschaltung von 2 Stacks mit je <25 Zellen. Dieser Aufbau kann aus Transport- und Handhabungsgründen so gewählt werden, da sich kleine Stacks in ruraler

Diese Unterteilung hat keine absolute Spannungsgrenze, da die Stack-Spannung je nach Zellzahl und verwendeter Chemie variiert. Die Unterteilung ist aus folgenden Gründen dennoch sinnvoll. Bei der Betrachtung des Shunt Current eines Niedervoltsystems müssen nur stackinterne Shunt Currents berücksichtigt werden. Bei einem Hochvoltsystem muss zusätzlich der Shunt Current über die Verrohrung berücksichtigt und entsprechende Minimierungsmaßnahmen, wie in [58] beschrieben, durchgeführt werden.

Je nach Zellzahl in einem Stack und der genutzten Topologie ergeben sich verschiedene Anforderungen hinsichtlich Strom und Spannung an die Leistungselektronik. Für die batterie-seitige Schnittstelle des Umrichters ist die Verschaltung der einzelnen Stacks (Serien- und / oder Parallelschaltung) entscheidend, denn sie bestimmt die batterieinterne Nennspannung und den Nennstrom. Im Folgenden wird für die prinzipielle Vorstellung der Topologien davon ausgegangen, dass es jeweils einen optimal passenden Umrichter gibt. Nicht jede denkbare Topologie ist jedoch mit den am Markt verfügbaren Umrichtern ohne Einschränkungen realisierbar. Abschnitt 3.1 gibt hierzu einen Überblick.

Des Weiteren ist zu beachten, dass nicht mit jeder Topologie jede Speicherleistung und Kapazität sinnvoll zu realisieren ist. Vor allem Hochvoltsysteme mit kleiner Leistung lassen sich schwer realisieren, da die Membranfläche der einzelnen Zelle dann sehr klein wird.¹⁵

Umgebung besser transportieren lassen. Solche Systeme sind trotzdem als Niedervoltsysteme zu klassifizieren.

¹⁵ Beispiel: 640 Zellen in Reihe ergeben eine Spannung von ca. 600 V - 1000 V. Bei einer aktiven Fläche von 2000 cm² und einer Stromdichte von 100 mA/cm² folgt eine Systemleistung (Stackleistung) von 180 kW..

4.1. NV-Parallelschaltung

Die einfachste Möglichkeit, einen RFB-Stack an das Stromnetz anzubinden, besteht darin, diesen über einen geeigneten Umrichter direkt zu verbinden. Die Topologie ist in Abbildung 22 dargestellt. Wenn die Leistung gesteigert werden soll, können mehrere Stacks parallel geschaltet werden, bis die maximale Stromgrenze des Umrichters erreicht ist. Daraus folgen große DC-Ströme auf der DC-Sammelleitung zu dem Umrichter. Die DC-Sammelleitung muss dementsprechend stark ausgeführt sein. Der hohe Strom führt zu ohmschen Verlusten im Leiter und an den Kontaktstellen.

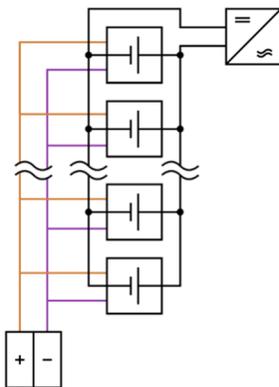


Abbildung 22: Die Stacks sind (parallel) direkt an den Umrichter angeschlossen. Die Elektrolytversorgung kommt aus einem Tankpaar.

Der angeschlossene Umrichter fixiert die DC-Bus-Spannung. Durch die Toleranzen der Innenwiderstände der Stacks kann es zu einer ungleichen Stromverteilung auf die einzelnen Stacks kommen. Eine Strommessung an jedem Stack ist daher notwendig, um die herstellereitigen Stromgrenzen des Stacks einzuhalten und einen sicheren Betriebszustand zu gewährleisten.

Damit ergibt sich, dass der Stack mit dem niedrigsten Innenwiderstand die Stromgrenze des Systems und damit auch die Leistung des Gesamtsystems

definiert. Der Stack mit dem höchsten Innenwiderstand bestimmt über die maximal zulässige Stack-Spannung die Ausnutzung des Elektrolyts.

Im Leerlauffall, also $I_{\text{Umrichter}} = 0 \text{ A}$ und eingeschalteter Elektrolytversorgung kann es auf Grund der unterschiedlichen Innenwiderstände und Coulomb-Effizienzen zu Ausgleichsströmen zwischen den parallel geschalteten Stacks kommen, obwohl diese mit Elektrolyt aus dem gleichen Reservoir und gleichem State of Charge versorgt werden. Dieser Effekt ist allerdings durch den am Innenwiderstand auftretenden Spannungsabfall infolge des Lade- und Entladestroms selbst begrenzend.

Hinsichtlich der Ladeeffizienz und der Ausnutzung des Elektrolyts kann die unterschiedliche Coulomb-Effizienz der Stacks vernachlässigt werden, da der Elektrolyt in den Tanks entsprechend vermischt wird und sich die Unterschiede ausgleichen.

Allgemein ist dieses Verfahren als gut beherrschbar zu betrachten und stellt keine hohen Anforderungen an die Betriebsführung.

4.2. NV-System mit mehreren DC/AC Umrichtern

Mit steigender Stackleistung (z.B. durch eine größere Membranfläche) und damit steigender Systemleistung sowie der Problematik der ungleichen Leistungsverteilung bei direkt parallel geschalteten Stacks, wie in Abschnitt 4.1 ausgeführt, kann es vorteilhaft sein, jeden Stack mit einem eigenen Umrichter an das Netz anzubinden. Dies reduziert auch die Verluste in den Zuleitungen, da diese kurz ausgeführt werden können. Das Konzept, wie es in Abbildung 23 dargestellt ist, ähnelt dem Modulwechselrichter-Konzept aus der Photovoltaik.

Während bei der Topologie in Abschnitt 4.1 die Leistungsverkabelung durch DC-Kabel oder Stromschienen realisiert wird, ist in dieser Topologie eine umfangreiche AC-Verkabelung notwendig. Die hohe Anzahl an Umrichtern erfordert einen höheren Steuerungsaufwand, bietet aber die Möglichkeit, jeden Stack in seinem optimalen Betriebspunkt zu betreiben. Wenn die Stacks

zusätzlich hydraulisch individuell über eigene Pumpen oder steuerbare Ventile versorgt werden, ergibt sich eine große Flexibilität in Bezug auf einen Teillastbetrieb, indem einzelne Stacks des Systems stillgelegt werden können. Außerdem können fehlerhafte Stacks abgeschaltet werden, ohne dass das Gesamtsystem abgeschaltet werden muss. Diese Topologie zeichnet sich also durch eine hohe Redundanz aus.

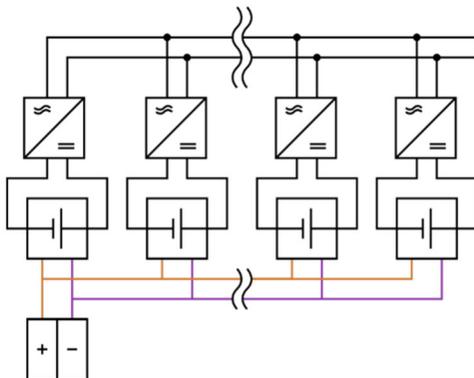


Abbildung 23: Jeder Stack verfügt über einen eigenen Umrichter. Der Strom und die Spannung können für jeden Stack individuell geregelt werden.

Nachteilig sind hierbei die hohen Wechselrichterkosten sowie die feste Beziehung zwischen Umrichter und Stack. Stack und Umrichter müssen perfekt aufeinander abgestimmt werden, um die Effizienz zu maximieren und die Kosten zu minimieren. Zusätzlich muss der Umrichter die am Aufstellungsort geltenden Netzanschlussbedingungen und Normen erfüllen, so dass es notwendig sein kann, für verschiedene Märkte verschiedene Umrichter anzupassen.¹⁶

¹⁶ Dies gilt allgemein, ist aber bei dieser Topologie besonders zu erwähnen, da durch die 1:1 Beziehung von Umrichter und Stack eine große Abhängigkeit und Wechselwirkung besteht.

Eine Kapazitätseinschränkung auf das Gesamtsystem durch einen einzelnen Stack, der eine Spannungsgrenze erreicht, wird effektiv vermieden, da jeder Stack einzeln in seiner Leistung reduziert werden kann. Dies führt zu einer guten Elektrolytausnutzung auch in den SoC-Randbereichen. Durch den gemeinsamen Tank kommt es, wie bei der in Abschnitt 4.1 vorgestellten Topologie, zu keinen Einschränkungen bei einer Variation der Coulomb-Effizienz.

4.3. NV-System mit mehreren DC/DC-Wandlern

Die Topologie in Abschnitt 4.2 kann vereinfacht werden, indem der Umrichter in eine DC/DC-Stufe und eine DC/AC-Stufe aufgeteilt wird. Dadurch kann der stackbezogene DC/DC-Wandler optimal an den Stack angepasst werden. Über einen Hochvolt-DC-Bus werden dann die DC/DC-Wandler der Stacks an einen am Markt erhältlichen bidirektionalen Umrichter angeschlossen. Somit lässt sich das System leichter an verschiedene Netze und Leistungsstufen anpassen.

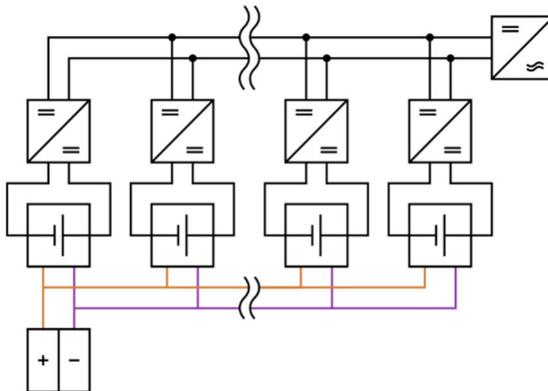


Abbildung 24: Die einzelnen Stacks sind per DC/DC-Wandler an einen Hochvolt-DC-Bus angebunden. Ein zentraler Hochvolt-Umrichter bindet den Bus an das Netz an.

Das Hochvolt-Bus-Potential wird in der Regel über der Netzscheitelspannung¹⁷ gewählt, um eine günstige Umrichter-Topologie nutzen zu können. Daraus resultiert ein hohes Übersetzungsverhältnis für die DC/DC-Wandler der Stacks, weswegen diese in der Regel mit einem Hochfrequenz-Transformator ausgeführt werden, wodurch gleichzeitig eine Potentialtrennung erreicht wird.

Vorteilhaft ist, dass die Leistungsverkabelung im Vergleich zu Abschnitt 4.1 mit geringerem Leitungsquerschnitt ausgeführt werden kann. Dies reduziert die Kosten für die Verkabelung. Davon unabhängig gelten dieselben Einschränkungen und Vorteile wie bei der in Abschnitt 4.3 vorgestellten Topologie.

4.4. HV-System mit einem Tankpaar

Als Alternative zu den in den Abschnitten 4.1 - 4.3 vorgestellten NV-Systemen kann aus mehreren Stacks eine elektrische Reihenschaltung aufgebaut werden, wie in Abbildung 25 gezeigt. Bei einer elektrischen Reihenschaltung und einer hydraulischen Parallelschaltung der Stacks kommen zu den in Abschnitt 2.8 beschriebenen stackinternen Shunt Currents noch die durch externen Shunt Currents über die Elektrolyt-Verteilleitung hinzu.

Die Höhe des Shunt Currents hängt von der Geometrie der Verrohrung, der Anzahl der in Reihe geschalteten Stacks und dem Ladezustand des Elektrolyts ab [57]. Der Laststrom durch den Stack hat keinen Einfluss auf den Shunt Current. Im Teillastbetrieb oder im Leerlauf steigen demnach die Shunt Current bedingten Verluste relativ zur Systemleistung an.

¹⁷ Die Netzscheitelspannung liegt in Deutschland im einphasigen 230 V Niederspannungsnetz bei typischerweise 325,3 Volt. Eine Schwankung von + - 10 % ist zulässig.

Durch die Reihenschaltung der Stacks kann die Spannung des Strings an den Eingangspannungsbereich kommerziell verfügbarer Umrichter angepasst werden. Sobald die String-Spannung inklusive möglicher Toleranzen über der Netzscheitelspannung liegt, vereinfacht sich das Umrichter-Design. Dies wirkt sich positiv auf die Kostenstruktur des Speichersystems aus.

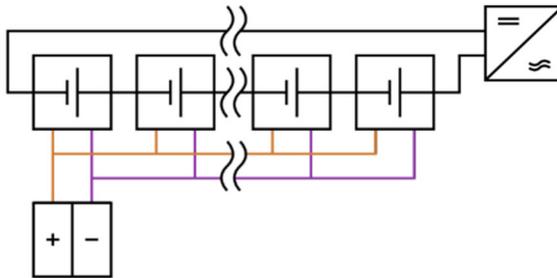


Abbildung 25: HV-System mit einem Tankpaar

Eine Spannungsüberwachung an den einzelnen in Serie geschalteten Stacks ist notwendig, denn der Stack mit dem höchsten Innenwiderstand gibt über die vom Hersteller definierte maximal zulässige Stack-Spannung den Ladeschluss vor. Durch ein Leistungsderating (vgl. Abbildung 12) in den Randbereichen oder eine Erhöhung des Durchflusses, wie in [28] vorgeschlagen, kann die nutzbare Energiemenge gesteigert werden, wenn ein Stack seine Spannungsgrenze erreicht hat. Unabhängig davon begrenzt der schwächste Stack das nutzbare SoC-Band. Varianzen in der Coulomb-Effizienz der einzelnen Stacks sind nicht kritisch, da diese im Tank homogenisiert werden.

Der gesamte Aufbau, wie er in Abbildung 25 dargestellt ist, ist im Vergleich mit den anderen diskutierten Topologien mit weniger Verrohrung, Pumpen und elektrischen Verbindungen zu realisieren. Dies bringt Kostenvorteile, aber auch Nachteile im Bereich der Fehleranfälligkeit und Verfügbarkeit, da beim Ausfall einer Komponente das gesamte System ausfällt.

4.5. HV-System mit mehreren Tankpaaren

Die in Abbildung 26 dargestellte Topologie ist im Wesentlichen identisch mit der in Abschnitt 4.4 vorgestellten Topologie. Allerdings werden die in Reihe geschalteten Stacks nicht aus einem Tankpaar, sondern aus mehreren Tankpaaren versorgt, wobei an einem Tankpaar immer mehr als ein Stack in einer Reihenschaltung verschaltet ist. Diese Konfiguration hat den Vorteil, dass die den Shunt Current treibende Spannung niedriger ist und somit die Verluste reduziert werden können. Solch eine Konfiguration wurde von UniEnergy Technologies realisiert und ist in [58] beschrieben. Hinsichtlich der Stack-Spannung gelten die gleichen Einschränkungen, wie in Abschnitt 4.4. erwähnt.

Zu beachten ist, dass bei unterschiedlichen Coulomb-Effizienzen der Stack-Gruppen, von einer unterschiedlich effizienten Ladung und Entladung ausgegangen werden muss. Dies führt dazu, dass die Stack-Gruppe mit der höchsten Coulomb-Effizienz das ihr zugeordnete Tankpaar schneller laden kann als die Stack-Gruppe mit der niedrigsten Coulomb-Effizienz. Beim Entladen wird die Stack-Gruppe mit der niedrigsten Coulomb-Effizienz das zugehörige Tankpaar am schnellsten entladen. In den anderen Tankpaaren verbleibt somit ungenutzte Kapazität. Dieser Vorgang wiederholt sich bei jedem Zyklus, unabhängig davon, ob es sich um einen Voll- oder Teilzyklus handelt. Es kommt somit zu einem langsamen Auseinanderdriften der Ladezustände in den verschiedenen Tanks.

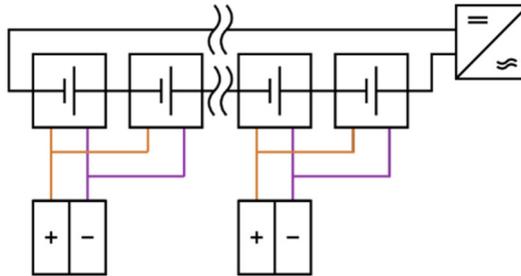


Abbildung 26: RFB-Hochvoltsystem mit mehreren Tankpaaren

Bei einer Konfiguration mit mehreren Tankpaaren ist des Weiteren auf ein thermisches Gleichgewicht zwischen den Tanks zu achten, da die Leitfähigkeit des Elektrolyts und damit die Innenwiderstände der Stacks, wie in [28] gezeigt, von der Temperatur abhängen. Ein thermisches Ungleichgewicht wirkt sich negativ auf die nutzbare Kapazität aus, da das kälteste Modul durch den Spannungsabfall am erhöhten Innenwiderstand die Lade- oder Entladeschlussspannung vorzeitig erreicht. Ein grundsätzliches Risiko bei der Serienschaltung mit einzelnen Tankpaaren bzw. Tankgruppen ist ungleich gealtertes oder verschobenes Elektrolyt mit einem vom Mittelwert 3,5 abweichenden Oxidationszustand in einer Tankgruppe. In diesem Fall beschränkt das gealterte oder nicht optimal eingestellte Tankpaar die Kapazität des gesamten Systems. Aus diesem Grund ist bei einer Konfiguration mit mehreren Tanks in der Regel ein elektrischer Bypass für eine Spannungsebene vorzusehen.¹⁸ Auf elektrochemische Maßnahmen zur Kapazitätserhaltung soll an dieser Stelle nicht eingegangen werden.

Positiv ist, dass durch die Reihenschaltung mit Tankgruppen hohe Spannungen bei vertretbaren Shunt Currents erreicht werden. Allerdings ist die Betriebsführung relativ komplex. Auch hier gilt, dass das System wie bei

¹⁸ Dieser Effekt ist bei allen RFB-Systemen mit mehr als einem Tankpaar zu beobachten und zu berücksichtigen.

dem HV-System mit einem Tankpaar (vgl. 4.4) wenig Redundanz bietet und damit die Verfügbarkeit im Fehlerfall eingeschränkt ist.

4.6. HV-System „Sumitomo“

Eine Mischung aus einer Parallelschaltung und einer Reihenschaltung ist in [95] beschrieben. In Abbildung 27 ist eine auf der Grundidee der Topologie vereinfachte Version abgebildet. Zur besseren Übersicht werden Fluidverbindungen weggelassen. Die einzelnen Batteriestacks sind dabei in einer Matrix angeordnet, wobei jeder Batteriestack mit Schaltern elektrisch aus dem Verbund gelöst werden kann. Zusätzlich ist ein hydraulisches Entkoppeln denkbar, aber in [95] nicht klar beschrieben.

Jede Tankeinheit versorgt eine Anzahl parallel geschalteter Stacks, so dass externe Shunt Currents effektiv vermieden werden. Die in Abbildung 27 gepunkteten Cluster werden wiederum elektrisch in Reihe geschaltet, so dass eine hohe Spannung entsteht. Eine Besonderheit ist, dass die Stacks elektrisch auf einer Spannungsebene parallel geschaltet sind, so dass sich bei diesen unabhängig vom Innenwiderstand eine homogene Spannungsverteilung einstellt. Allerdings hat das eine unterschiedliche Strombelastung der einzelnen Stacks zur Folge. Dadurch ist eine OCV/SoC-Messung für jeden Stack, wie in [95] beschrieben, notwendig.

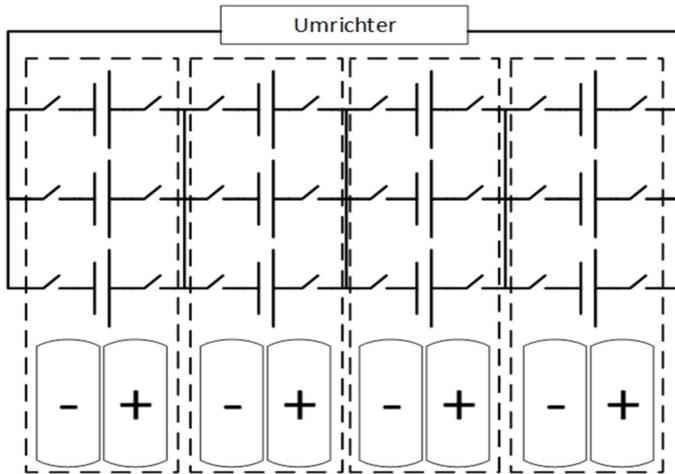


Abbildung 27: RFB-Aufbau für Großspeicher von Sumitomo [95, 96]; Jeder Stack ist einzeln abschaltbar. Der Fluidkreis ist übersichtshalber nicht dargestellt.

Die in Abschnitt 4.5 diskutierten Beschränkungen durch ungleiche Coulomb-Effizienzen gelten auch in dieser Topologie. Das Risiko einer ungleichen Änderungsgeschwindigkeit des Ladezustands der Tanks wird einerseits durch die Parallelschaltung mehrerer Stacks unwahrscheinlicher, steigt aber andererseits mit der Anzahl der Tanksysteme an. Unterschiede in der Coulomb-Effizienz der einzelnen Stacks sind unkritisch, da diese auf einer Potentialebene innerhalb des zugehörigen Tankpaars ausgeglichen werden. Je mehr Stacks parallel geschaltet werden, desto weniger signifikant sind leichte Schwankungen der Coulomb-Effizienz. Wie in jeder Serienschaltung von Redox-Flow-Stacks ist eine Spannungsüberwachung der einzelnen Stacks wichtig, um zerstörerische Überspannungen zu vermeiden. Prinzipiell bieten die verbauten Schalter die Möglichkeit bei SoC-Abweichungen ein Balancing durchzuführen.

Bei einer Stackgröße von 5 – 10 kW ist diese Topologie nur für große Systeme geeignet. Ein Beispiel hierfür ist die 15 MW/60 MWh Vanadium-Redox-Flow-Batterie in Minamihayakita, Japan [96]. Kritisch sind die hohen

Hardwarekosten für die elektrische Entkopplung der einzelnen Stacks und der hohe Verkabelungsaufwand zu betrachten, wobei sich das System durch ein hohes Maß an Redundanz auf Stackebene auszeichnet. Sollte ein Stack ausfallen, kann durch die vielen parallelen Stacks dieser einfach kompensiert werden. Dies ist durch die gute Überlastfähigkeit der Redox-Flow-Technologie ohne Einschränkungen möglich.

4.7. HV-System „EnerVault“¹⁹

Eine weitere Möglichkeit, die negativen Einflüsse der externen Shunt Currents bei einer Reihenschaltung zu reduzieren, ist die Stacks hydraulisch und elektrisch in Reihe zu schalten [79], wie es in Abbildung 28 gezeigt ist. Durch die hydraulische Reihenschaltung steigt das Potential des Elektrolyts parallel mit dem elektrischen Potential der Zellen. Shunt Currents werden dadurch stark reduziert. Nachteilig erweist sich dabei, dass durch jeden in Reihe geschalteten Stack (oder Zelle) der Druckabfall steigt. Dieser muss durch das Elektrolyt-Pumpen-System kompensiert werden [79, 98]. Durch das serielle Durchströmen mehrerer Stacks kann der Elektrolyt in einem Durchgang durch die Stack-Serienschaltung vollständig geladen oder entladen werden. Aus diesem Grund bietet es sich an, mit einem Viertanksystem zu arbeiten. Dadurch wird auch der Shunt-Current-Pfad über den Tank eliminiert. Wenn bei einer Vier-Tankanordnung ein Tankpaar komplett mit Elektrolyt gefüllt ist, muss die Elektrolyt-Flussrichtung geändert werden. Dabei sollte die Richtung, wie die Stacks durchströmt werden, beibehalten werden, was eine aufwendigere Hydraulik zur Folge hat. Um die Stromflussrichtung zu ändern, bedarf es keiner Umschaltung der Hydraulik.

¹⁹ EnerVault hat 2014 ein System dieser Art auf Eisen-Chrom-Basis realisiert [97].

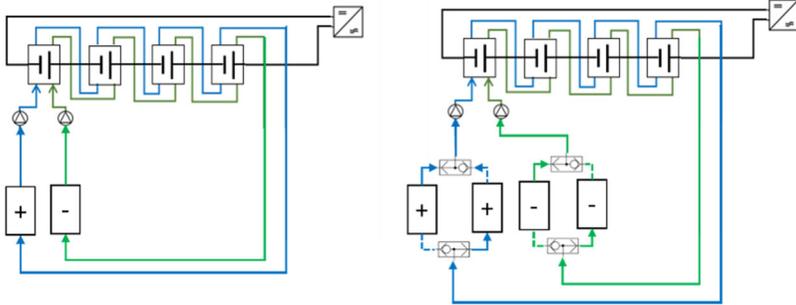


Abbildung 28: Hochvoltssystem mit elektrischer und hydraulischer Serienschaltung; Links mit einem Tanksystem, rechts mit zwei Tanksystemen; Nicht dargestellt sind die zusätzlichen Pumpen zum Reversieren des Betriebs.

Nachteilig bei dieser Topologie ist der höhere Platzbedarf durch eine Dopplung des Tanksystems. Um den Druckabfall zu minimieren, ist es sinnvoll, die in Serie geschalteten Stacks nicht gleich auszulegen, sondern je nach Position im String, wie in [98] vorgeschlagen. Ein System mit dieser Topologie ist durch die hydraulische und elektrische Serienschaltung besonders fehleranfällig, da ein Fehler einer einzelnen Komponente den Ausfall des kompletten RFB-Systems zur Folge hat. Der Druckabfall durch die hydraulische Reihenschaltung ist größer als bei einer parallelen hydraulischen Versorgung. Das bedingt eine höhere Pumpenleistung, daher fallen die Verluste höher aus.

Dieser Ansatz ist nicht für Speicher mit geringer Leistung oder Kapazität geeignet, da er immer eine Mindestzahl an Stacks voraussetzt. Durch die verschiedenartige Auslegung der Stacks, abhängig von ihrer Position in der Reihenschaltung, sind Skaleneffekte bei der Produktion der Stacks nicht so schnell wirksam wie bei Topologien, die auf identische Stacks setzen. Der Entwicklungsaufwand ist ebenfalls höher.

4.8. Bewertung der Topologien

Prinzipiell ist jede in den Abschnitten 4.1 - 4.7 vorgestellten Topologien geeignet, um eine Flow-Batterie aufzubauen. Alle Topologien besitzen spezifische Vor- und Nachteile. In Tabelle 9 sind die Vor- und Nachteile qualitativ bewertet.

Tabelle 9: Qualitativer Vergleich der vorgestellten Topologien; Bewertungsschlüssel: ++ = positiv, 0 = neutral, -- = negativ

Topologie	Verluste durch Shunt Currents	SoC Einschränkungen durch		Single Point of Failure	Modularität	Elektrolyt-ausnutzung	Mögliche Systemgröße
		R _i	CE				
4.1	+	0	++	--	+	++	Klein
4.2	+	++	++	+	++	++	Klein
4.3	+	++	++	+	++	++	Klein
4.4	--	0	++	-	-	--	Mittel – groß
4.5	0	0	-	-	-	0	Mittel – groß
4.6	+	0	0	0	--	+	Groß
4.7	++ ²⁰	+	+	--	--	+	Mittel – groß

Eine techno-ökonomische Betrachtung der verschiedenen Topologien ist nicht Gegenstand dieser Arbeit, allerdings kann man davon ausgehen, dass mit zunehmender Komplexität der einzelnen Flow-Batterie-Konzepte auch die Kosten steigen.

Ein großer Kostenfaktor bei Vanadium-Flow-Batterien ist der Elektrolyt [99]. Ein wichtiges Optimierungsziel ist somit die bestmögliche Ausnutzung des Elektrolyts. Dies ist bei kleinen NV-Systemen in der Regel systembedingt der Fall. Kleine Systeme sind durch den im Verhältnis zur Anschlussleistung relativ

²⁰ Die Topologie in Abschnitt 4.7 lässt sich hervorragend auf niedrige Shunt Currents optimieren, allerdings auf Kosten der Pumpeneffizienz.

großen technischen Aufwand für Steuerungs- und Anschlusstechnik, bezogen auf den kWh-Preis, in der Regel teurer.

Der qualitative Vergleich aus Tabelle 9 zeigt, dass die Industrie noch keine optimale Topologie für große Speichersysteme entwickelt hat. In Kapitel 5 soll ein Konzept erarbeitet werden, das die Kosteneffizienz von großen Batteriesystemen mit der guten Elektrolytausnutzung von kleinen Systemen verbindet und gleichzeitig gut skalierbar ist.

5. Neuartiges modulares HV-String-Konzept auf Basis autarker RFB-Module

In den folgenden Abschnitten wird ein neuartiges Hochvoltkonzept, basierend auf autarker in Reihe geschalteter Basis-RFB-Module, für Großspeicher vorgestellt, welches die Ausnutzung des Elektrolyts maximiert, den Wirkungsgrad und die Systemverfügbarkeit (Ausfallsicherheit) erhöht. Negative Effekte wie z.B. das Auseinanderdriften der Ladezustände (SoC) werden minimiert, verrohrungsbedingte Shunt Currents zwischen den einzelnen Stacks werden eliminiert. Das Konzept soll auch unter wirtschaftlichen und anlagentechnischen Gesichtspunkten eine optimierte Lösung darstellen. Dazu zählen z.B. eine leichte Skalierbarkeit und der Einsatz von „standardisierten“ Komponenten und Anlagekonzepten. Die Motivation für ein HV-System ist unter anderem darin begründet, dass Hochvolt-Umrichter effizienter und kostengünstiger sind als NV-Umrichter. Darüber hinaus ist es anlagentechnisch einfacher, hohe Spannungen als große Ströme zu handhaben. Gemäß dem Zusammenhang $P = U \cdot I$ fällt bei konstanter Leistung mit steigender Spannung der Strom, wodurch sich das Umrichter- und Anlagen-Design deutlich vereinfachen.

Im Gegensatz zu den in 4.1 – 4.7 vorgestellten Topologien, benötigt das hier vorgeschlagene Konzept keine übergeordnete Hydraulik-Infrastruktur, wie beispielweise zentrale Tanksysteme.

5.1. Konzeptübersicht

Das Konzept beruht im Wesentlichen auf der Verwendung einer autarken NV-Flow-Batterie als Basis-Modul für den HV-String. Dieses Basis-Modul wird im Folgenden als Basis-RFB-Modul bezeichnet. Das Basis-RFB-Modul enthält alle

für den Betrieb notwendige Hardware, wie z. B. den Stack, die Tanks, die Pumpen, die Verrohrung und das Batterie-Management-System (BMS). Die Basis-RFB-Module werden elektrisch in Serie zu einem HV-String zusammengeschaltet. Die Topologie des HV-Strings ist in Abbildung 29 dargestellt. Das verwendete Basis-RFB-Modul wird in Abschnitt 5.3 genauer beschrieben.

Da es sich bei dem Basis-RFB-Modul um ein hydraulisch autarkes Modul handelt, sind typische Maßnahmen zur Shunt-Current-Unterdrückung, wie z.B. lange Leitungen, Siphons oder auch mechanische Barrieren, nicht nötig. Andererseits werden Effekte wie ungleiche Coulomb-Effizienzen einzelner Basis-RFB-Module wegen der fehlenden Durchmischung der einzelnen Elektrolyt-Tanks nicht automatisch ausgeglichen.

Durch die elektrische Reihenschaltung der Basis-RFB-Module können kleine Schwankungen leistungsrelevanter Parameter wie die der Coulomb-Effizienz oder des Innenwiderstands sich nachteilig auf die Leistungsfähigkeit des Gesamtsystems auswirken. Es müssen daher neue Methoden entwickelt werden, um die negativen Auswirkungen einzelner Parameterschwankungen auf das Gesamtsystem zu vermeiden. Es handelt sich dabei um elektrische oder elektronische Maßnahmen.

Das neue Konzept verbindet die Vorteile der Niedervolttechnik mit den Vorteilen der Hochvolttechnik, allerdings ohne die Nachteile der Hochvolttechnik. Als nachteilig ist zu bewerten, dass im Vergleich zu einem klassischen monolithischen Hochvoltkonzept mehr, kleinere, Pumpen und Tanks benötigt werden.

Wesentlichen Merkmale des Konzepts:

- Verwendung autarker Basis-RFB-Module mit eigenen Tanks
 - ➔ keine verrohrungsbedingten Shunt Currents zwischen den Modulen
- Elektrische Serienschaltung der Basis-RFB-Module
 - ➔ hohe DC-Spannung und niedriger Strom, effizientere Umrichter
- Verwendung vorgefertigter, standardisierter Basis-RFB-Module
 - ➔ kostengünstige Fertigung und einfache Installation

Das vorgeschlagene Konzept ist nicht an eine bestimmte Leistungsklasse gebunden. Es ist theoretisch beliebig skalierbar. In der Realität muss die Modulauswahl auf Basis verfügbarer Stack- und Umrichter-Technologien erfolgen. Bei der nachfolgenden Betrachtung sind diese Aspekte berücksichtigt.

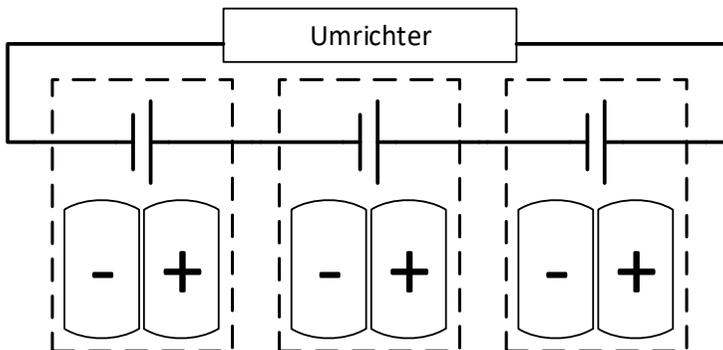


Abbildung 29: Modular aufgebauter HV-String bestehend aus einzelnen Basis-RFB-Modulen (gestrichelt)

Der anzustrebende Spannungslevel des HV-Strings sollte bei etwa 1000 V liegen, um übliche 1200 V Bauteile optimal einsetzen zu können, ohne zu nahe an die maximale Sperrspannung heranzureichen. Eine Begrenzung auf maximal 1000 V erweist sich auch hinsichtlich elektrischer Normen als günstig. Bei einer angenommenen Ladeschlussspannung inklusive Überpotential von 64 V je 40-Zell-Stack können somit 15 Stacks in Reihe geschaltet werden.

Am Markt gibt es verschiedene Flow-Batterie-Hersteller, die NV-Redox-Flow-Batterien in einer Leistungsklasse von etwa 10 kW anbieten. Schaltet man 15 dieser NV-Flow-Batterien in Serie, erhält man eine String-Leistung von 150 kW. Um mit möglichst realen Daten zu arbeiten, wird eine solche NV-RFB als Grundlage für die nachfolgenden Betrachtungen eines HV-Systems gewählt.

Daraus ergibt sich ein HV-System mit folgenden Kennwerten:

- Entladeleistung 150 kW
- Entladekapazität 600 kWh
- Ladeschlussspannung 960 V
- Entladeschlussspannung: 660 V
- Maximaler Strom: 250 A

Bei der Auslegung des Systems muss berücksichtigt werden, dass jedes Basis-RFB-Modul auf einem anderen elektrischen Potential liegt. Das muss bei den Erdungs- und Sicherheitskonzepten des Gesamtsystems immer beachtet werden.

5.2. Übersicht kommerzieller NV-RFB-Module

Die am Markt erhältlichen Flow-Batterien sind auf ihre Eignung als Basis-RFB-Modul für das vorgeschlagene HV-String-Konzept untersucht worden. Die grundlegenden Anforderungen entsprechen hierbei den in Kapitel 5.1 zusammengefassten Anforderungen. Eine Übersicht findet sich in Tabelle 10.

Die meisten kommerziell verfügbaren Module in der 10 kW Leistungsklasse sind als netzgekoppelte Systeme für kleine Hausspeichersysteme entworfen worden, wie zum Beispiel die Systeme von SCHMID oder VoltStorage [34, 100]. Auch wenn es sich bei diesen Produkten um Wechsellspannungsbatterien handelt, wären sie prinzipiell durch das Weglassen des Umrichters geeignet. Speziell diese beiden Systeme sind allerdings in Bezug auf Leistung und Kapazität zu klein und werden deshalb nicht weiter betrachtet.

Das Volterion System ist ein DC-System, aber ähnlich wie die Systeme von VoltStorage und SCHMID zu leistungsschwach für den hier vorgeschlagenen Einsatz.

Das von UniEnergy Technologies [93] vertriebene System kommt dem hier vorgeschlagenen Konzept in Bezug auf die Batterie-Hardware am nächsten. Allerdings setzt UniEnergy Technologies auf einen alternativen Elektrolyt, einen „Mixed Acid Electrolyt“ mit Salzsäure, weswegen dieses System hier als ungeeignet betrachtet wird. Das Redflow Modul ZBM2 scheidet ebenfalls aufgrund des Zink-Brom-Elektrolyts aus.

Bei dem Invinity AFB3-Modul passen sowohl Kapazität als auch Leistung für das hier diskutierte autarke Basis-RFB-Modul. Allerdings handelt es sich bei dem System um ein HV-System mit internem Hochvolt-DC/DC-Wandler und negativer Erdung am Stack. Das AFB3-Modul ist so nicht direkt für das vorgeschlagene Basis-RFB-Modul geeignet.

Tabelle 10: Übersicht kommerziell verfügbarer Redox-Flow-Batterien im Leistungsbereich von 10 kW

Hersteller	Produktname	Leistung Kapazität	Geeignet für Basis- RFB-Modul	Kommentar	Quelle
UniEnergy Technologies	Reflex	10 kW 40 kWh	nein	ungeeigneter Elektrolyt (Mixed Acid Electrolyt)	[93]
Volterion	Power RFB	4 kW 13 kWh	teilweise	zu kleiner Stack bzw. Nennleistung zu gering	[32]
SCHMID	CS 5/15	5 kW 15 kWh	teilweise	AC-System, zu geringe Nennleistung und Kapazität	[100]
VoltStorage	SMART	0,8 kW 6,4 kWh	nein	AC-System, deutlich zu geringe Nennleistung und Kapazität	[34]
Invinity²¹	AFB3	10 kW 40 kWh	teilweise	Hochvoltsystem	[101]
Redflow	ZBM2	3 kW 10 kWh	nein	System zu klein, ungeeigneter Elektrolyt (Zink-Brom-Elektrolyt)	[102]

Aus Tabelle 10 folgt, dass keines der kommerziell erhältlichen Flow-Batterie-Module demnach vollumfänglich für das vorgeschlagene Konzept geeignet ist. Aus diesem Grund soll im Folgenden ein fiktives Modul vorgeschlagen werden. Die Leistungskennwerte der Invinity AFB3 dienen hierfür als Grundlage.

²¹ Invinity entstand Anfang 2020 durch einen Merge von Avalon und RedT. Die hier zitierten Daten beziehen sich auf das ehemalige Avalon Produkt.

5.3. Spezifikation eines generischen Basis-RFB-Moduls

Ausgehend von den im vorigen Abschnitt vorgestellten kommerziell erhältlichen Redox-Flow-Systemen wird ein Basis-RFB-Modul definiert, das für die Verwendung in einem HV-String geeignet ist.

Das Basis-RFB-Modul soll, wie bereits erwähnt, eine autark arbeitende Flow-Batterie sein. Das Batterie-Management-System (BMS) des Basis-RFB-Moduls übernimmt dabei die komplette Ablaufsteuerung, wie z. B. die Pumpensteuerung. Das Lastverhalten (das Laden- und Entladen und die Stromstärke) wird durch den angeschlossenen Umrichter des HV-Strings eingepägt. Daraus ergibt sich, dass das Basis-RFB-Modul dem vom Umrichter eingepägten Strom folgt.

Um die neuartigen, elektrischen Balancing-Methoden zu unterstützen und den HV-String immer im optimalen Betriebszustand zu halten, wird eine Schnittstelle zu einer übergeordneten Systemsteuerung benötigt. Über die Schnittstelle werden Zustandsparameter, wie z.B. der aktuelle State of Charge und die Open Circuit Voltage, ausgetauscht und, falls notwendig, entsprechende Balancing-Maßnahmen eingeleitet.

Die Betriebsführung wird demnach vom bidirektionalen Batterie-Umrichter sowie der übergeordneten Systemsteuerung des HV-Strings vorgegeben. Mechanische Anforderungen oder Anforderungen an die Schnittstellen-Kommunikation sollen hier nicht weiter betrachtet werden.

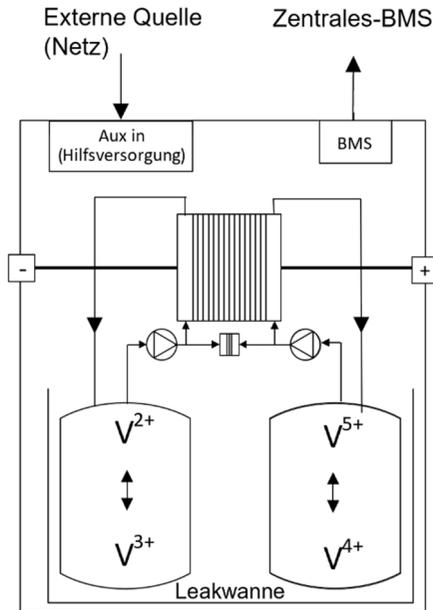


Abbildung 30: Hauptkomponenten eines Basis-RFB-Moduls für einen HV-String

Das Basis-RFB-Modul besteht mindestens aus den folgenden Komponenten:

- Batteriestack
- Anolyt- und Katholyt-Tank
- Anolyt- und Katholyt-Pumpe
- Verrohrung
- Batterie-Management-System (BMS)
- OCV-Messzelle zur Bestimmung des SoC
- Stromsensoren
- Sensorik wie Leckage-Überwachung, Temperaturmessung etc.
- Schnittstelle zur übergeordneten Systemsteuerung
- Gehäuse inkl. einer Auffangwanne

Zusätzlich können optional eine chemische Elektrolyt-Reduktions-Einheit zum Minimieren der negativen Effekte von Luftsauerstoff, ein Wärmetauscher und eine Vorladeeinrichtung zum initialen Laden des Elektrolyts eingebaut werden. In Tabelle 11 sind die Kenngrößen eines solchen Basis-RFB-Moduls zusammengefasst. Die Daten für den Innenwiderstand und die Coulomb-Effizienz sowie deren Streuung basieren auf [91,92] und eigenen normalisierten Messungen (siehe Anhang D und E). Die Stromdichte wurde im Bereich 60 mA – 100 mA pro cm² gewählt.

Tabelle 11: Kenngrößen des fiktiven Basis-RFB-Moduls

Parameter	Randbedingung	Wert
Stackleistung	15% – 85 % SoC bei 32°C	10 kW
Zellen	-	40
Membranfläche	-	2800 cm ²
Spannung	Nennspannung	48 V
	Minimal-Spannung	38 V
	Maximal-Spannung	64 V
Strom	Nennstrom	180 A
	Maximal-Strom	300 A
Innenwiderstand	bei 32°C und SoC =50%	26 mΩ
Coulomb-Effizienz	bei Nennleistung	98,5 %
Tankvolumen	pro Tank	1000 l/ Tank
Durchflussrate	minimal	12 l/min
	maximal	72 l/min

5.4. Auswirkungen von Parameterschwankungen auf den Betrieb eines aus RFB-Basis-Modulen bestehenden HV- Strings

Aus dem oben definierten Basis-RFB-Modul soll ein HV-String aufgebaut werden. Charakteristisch ist, dass jedes Basis-RFB-Modul durch die Reihenschaltung auf einem eigenen Potentiallevel liegt und dass es keine hydraulische Verbindung zwischen den einzelnen Basis-RFB-Modulen gibt. Unter idealen Bedingungen, d. h. exakt gleichen Coulomb-Effizienzen und

gleichen Innenwiderständen aller Basis-RFB-Module des HV-Strings, wäre das System so einsetzbar, wie es in Abbildung 29 dargestellt ist. Allerdings ergeben sich in realen Systemen durch Materialtoleranzen bzw. Parameterschwankungen Limitationen, auf die im Folgenden näher eingegangen werden soll.

Limitationen beim Laden

Das Batterie-Modul mit dem höchsten Innenwiderstand erreicht als erstes die Ladeschlussspannung und erzwingt eine Begrenzung der Ladeleistung. Unabhängig davon erreicht das Basis-RFB-Modul mit der höchsten Coulomb-Effizienz als erstes den maximalen Ladezustand und der Ladevorgang muss abgebrochen werden. Die verfügbare Restkapazität der übrigen Module kann nicht genutzt werden. Dabei ist zu beachten, dass die Effekte nicht im selben Basis-RFB-Modul auftreten müssen.

Limitationen beim Entladen

Wieder erreicht das Batterie-Modul mit dem höchsten Innenwiderstand durch den Spannungsabfall am Innenwiderstand als erstes die Entladeschlussspannung und / oder den maximalen Strom des Umrichters. Die Nennleistung kann dann nicht mehr aus der Batterie entnommen werden. Das Basis-RFB-Modul sowie der ganze HV-String können aber weiter mit reduzierter Leistung entladen werden. Das Basis-RFB-Modul mit der schlechtesten Coulomb-Effizienz hat als erstes die in ihm gespeicherte Energie abgegeben, da es die meisten Wandlungsverluste generiert. Wenn dieses Basis-RFB-Modul bei dem niedrigsten zulässigen SoC angelangt ist, muss der Entladevorgang abgebrochen werden. Die in den anderen Modulen gespeicherte Restenergie ist somit technisch nicht mehr nutzbar.

Limitationen im Zyklusbetrieb

Die unterschiedlichen Innenwiderstände der einzelnen Basis-RFB-Module führen zu einer konstanten Einschränkung des Betriebsfensters, indem die Ladeschluss- und Entladeschlussspannung bei den Modulen mit dem höheren Innenwiderstand früher erreicht wird. Dieser Effekt kann durch eine Erhöhung der Elektrolytmenge ausgeglichen werden. Damit verbunden sind allerdings auch höhere Kosten.

Die unterschiedlichen Coulomb-Effizienzen der Module wirken sich mit jedem Zyklus stärker aus. Wie oben beschrieben, begrenzt sowohl das Modul mit der höchsten und der niedrigsten Coulomb-Effizienz die Ausnutzung des Elektrolyts des gesamten HV-Strings. Das effizienteste Modul erreicht als erstes den maximalen Ladezustand und der Ladevorgang muss abgebrochen werden. Die weniger effizienten Module werden also nicht vollgeladen. Wird im Anschluss direkt entladen, erreicht das ineffizienteste Modul, welches bei dem vorherigen Ladevorgang auch am wenigsten Ladung elektrochemisch gespeichert hat, als erstes den minimalen Ladezustand. In den restlichen Basis-RFB-Modulen verbleibt nicht entladene Restenergie im Elektrolyt. Das effizienteste Modul erreicht im nächsten Zyklus den maximalen Ladezustand noch schneller und die weniger effizienten Module werden noch weniger geladen. Das bedeutet, dass sich die effektiv nutzbare Kapazität mit jedem Zyklus verringert und die Zyklusdauer und nutzbare Entladekapazität kontinuierlich abnimmt.

Beide Effekte, die Toleranzen der Innenwiderstände und der Coulomb-Effizienzen, wirken sich also negativ auf die effektive Speicherkapazität und die Leistung des Strings aus. Bevor entsprechende Gegenmaßnahmen ab Kapitel 5.7 erläutert werden, soll auf die Effekte im Einzelnen sowie deren Überlagerung und Auswirkungen auf den Betrieb eingegangen werden.

5.5. Auswirkungen ungleicher Innenwiderstände auf den HV-String

In einer Reihenschaltung, aus n Zellen in N Basis-RFB-Modul, fließt durch jedes Basis-RFB-Modul der gleiche Strom. Durch die unterschiedlichen Innenwiderstände der einzelnen Stacks ergibt sich eine ungleiche Spannungsverteilung über alle Basis-RFB-Module. Die String-Spannung kann mit der Gleichung (23) in Abhängigkeit von dem aktuellen Strom berechnet und an den Klemmen des Umrichters gemessen werden, wobei ein in die Batterie fließender Strom als positiv und ein aus der Batterie fließender Strom als negativ gewertet wird.

$$U_{String} = \sum_{i=1}^N n \cdot U_{OCV\ i} + I \cdot R_{innen\ i} \quad (23)$$

Der Innenwiderstand bestimmt zusammen mit dem Strom und dem Ladezustand das Überpotential des Stacks und damit den Zeitpunkt, wann die Ladeschluss oder Entladeschlussspannung erreicht wird. Für drei verschiedene Innenwiderstände ist dies in Abbildung 31 dargestellt. Gut sichtbar ist, wie sich die Kurven auffächern. Die Abbildung zeigt die Spannungsverläufe ohne Leistungsderating, d. h. ohne Reduktion des Stroms in den Randbereichen.

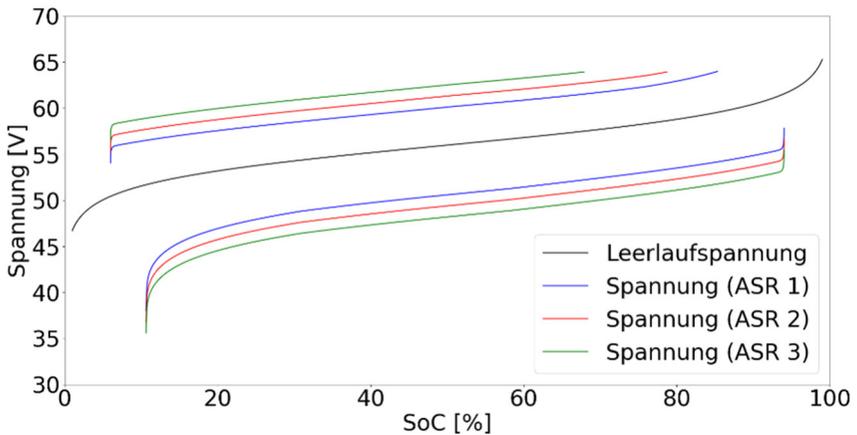


Abbildung 31: Spannungsverlauf beim Laden und Entladen über den SoC-Bereich für verschiedene Innenwiderstände bzw. ASR. Die Kurven decken den technisch nutzbaren Spannungsbereich ohne Reduktion des Stroms in den Randbereichen ab (vgl. Abschnitt 2.12).

Bei gleicher Coulomb-Effizienz erreicht ein Modul mit einem hohen Innenwiderstand die Ladeschluss oder Entladeschlussspannung früher als ein Modul mit niedrigem Innenwiderstand. Wird eine dieser Grenzschnnungen im Betrieb erreicht, muss der Strom durch den Stack soweit reduziert werden, bis die Summe aus Leerlaufspannung (OCV) und Überpotential wieder im

zulässigen Bereich liegt, d. h. unter der zulässigen Ladeschluss oder Entladeschlussspannung.

Letztlich führen die Toleranzen der Innenwiderstände der einzelnen Module im HV-String dazu, dass man die theoretisch maximal verfügbare Leistung oder Kapazität der Batterie nicht ausnutzen kann. Das Modul mit dem höchsten Innenwiderstand bestimmt die Grenzen für das Gesamtsystem. Daher kann es sinnvoll sein, die durch die ungleichen Innenwiderstände verursachten Einschränkungen mit leistungselektronischen Maßnahmen zu kompensieren.

5.6. Auswirkungen ungleicher Coulomb-Effizienzen auf den HV-String

Unter optimalen Bedingungen oxidiert oder reduziert jeder Stack durch den eingepprägten Strom gleich viele Vanadium-Ionen. Unter realen Bedingungen kommt es durch Materialschwankungen, Fertigungstoleranzen und Temperaturunterschiede zu unterschiedlichen Coulomb-Effizienzen der einzelnen Basis-RFB-Module. In einer elektrischen Reihenschaltung von Basis-RFB-Modulen hat das Modul mit hoher Coulomb-Effizienz früher den maximalen Ladezustand und das Modul mit geringer Coulomb-Effizienz früher den minimal zulässigen Ladezustand erreicht. Es folgt, wie bereits in Abschnitt 5.4 beschrieben, dass das nutzbare SoC-Band mit jedem Zyklus kleiner wird und die Vollzyklen damit immer kürzer werden. Das Modul mit der höchsten Coulomb-Effizienz strebt asymptotisch gegen den maximal zulässigen Ladezustand, während das Modul mit der niedrigsten Coulomb-Effizienz gegen SoC = 0 % strebt.

Dies ist für einige Zyklen in Abbildung 32 gezeigt. Abbildung 32 wurde mit einem vereinfachten Berechnungsverfahren erzeugt und dient der qualitativen Einschätzung.

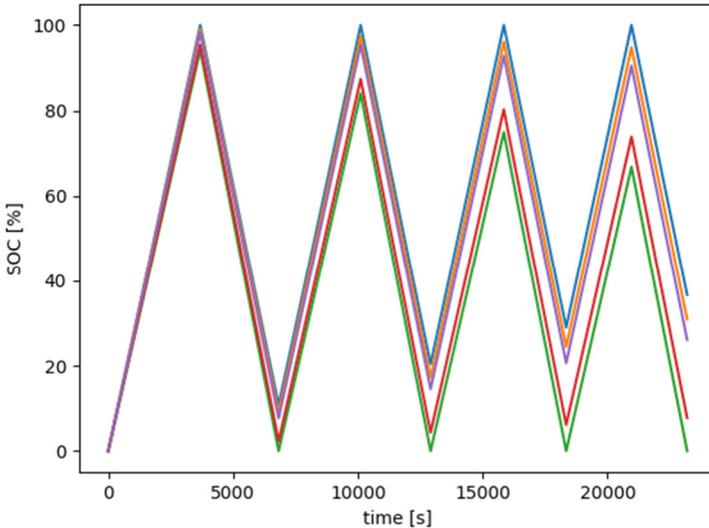


Abbildung 32: Gespeicherte Energiemenge von fünf elektrisch in Serie geschalteten Basis-RFB-Modulen über 4 volle Lade- bzw. Entladezyklen. Annahme: Unterschiedliche Coulomb-Effizienz der einzelnen Module

Überlagerung beider Effekte

Die beiden in den Abschnitten 5.5 und 5.6 beschriebenen Effekte sind unabhängig voneinander, überlagern sich aber in einem HV-String. Der Betrieb des HV-Strings ist ohne Balancing-Maßnahmen nicht möglich. Nachfolgend werden die Abweichungen der Innenwiderstände und Coulomb-Effizienzen vom Mittelwert quantifiziert. Es werden Balancing-Maßnahmen entwickelt, die es erlauben, einen HV-String bestehend aus Basis-RFB-Modulen optimal, also ohne Leistungs- und Kapazitätsverluste, zu betreiben.

5.7. Bestimmung des Balancing-Bedarfs

Zur Ermittlung des Balancing-Bedarfs wird als erster Schritt der Mittelwert der Coulomb-Effizienz oder der Änderungsgeschwindigkeit des SoC bestimmt. Außerdem benötigt man die Abweichung der Innenwiderstände der einzelnen Basis-RFB-Module vom Mittelwert der Innenwiderstände des HV-Strings.

$$CE_{av} = \frac{1}{N} \cdot \sum_{i=1}^N CE_i \quad (24)$$

Die Coulomb-Effizienz kann während des Betriebs nicht mit vertretbarem Aufwand direkt gemessen werden. Stattdessen wird die Änderungsgeschwindigkeit des SoC oder genauer deren erste Ableitung als indirektes Maß für die Coulomb-Effizienz verwendet, vgl. Gleichung (25).

$$\Delta SoC_{av} = \frac{1}{N} \cdot \sum_{i=1}^N \Delta SoC_i \quad (25)$$

Der SoC kann indirekt über die Messung der OCV bestimmt werden, da ein direkter Zusammenhang über die Nernst Gleichung besteht (vgl. Abschnitt 2.4). Im technisch nutzbaren Spannungsbereich ist der Zusammenhang als ausreichend linear anzusehen. Somit ist die Änderungsgeschwindigkeit der OCV ein Maß für die Coulomb-Effizienz.

Für den von außen messbaren Widerstand des Strings inklusive des unbelasteten Innenwiderstands gilt:

$$R_{string} = \sum_{i=1}^N R_{Modul\ i} = \frac{U_{String}}{I_{String}} \quad (26)$$

Der Mittelwert des Innenwiderstands ergibt sich dann wie folgt:

$$R_{Modul\ av} = \frac{1}{N} \cdot \sum_{i=1}^N R_{Modul\ i} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^N \frac{U_{Modul\ i}}{I_{String}} \quad (27)$$

Durch Messung der Modulspannung der einzelnen Basis-RFB-Module und des String-Stroms können die Innenwiderstände direkt bestimmt werden. Aus der Abweichung der Coulomb-Effizienz und des Innenwiderstands der einzelnen

Module vom Mittelwert des HV-Strings, kann der Balancing-Bedarf abgeleitet werden. In Tabelle 12 sind die Auswirkungen der Abweichungen der Coulomb-Effizienz und des Innenwiderstands zusammengefasst. Negativ bedeutet, dass das betreffende Modul leistungsmäßig im Mittel entlastet werden sollte, da es schwächere Leistungsdaten besitzt. Positiv bedeutet, dass das Modul stärkere Leistungsdaten besitzt und somit im Mittel stärker belastet werden kann. Bei einem neutralen Modul ist keine Korrektur durch ein Balancing-System notwendig.

Tabelle 12: Zusammenfassung der Auswirkungen unterschiedlicher Coulomb-Effizienzen und Innenwiderstände

Modus	Coulomb-Effizienz	Innenwiderstand
Neutral:	$\Delta SoC_{av} \cong \Delta SoC_{Modul}$	$R_{av} \cong R_{Modul}$
Keine Maßnahmen notwendig	bzw. $\frac{\Delta OCV_{av}}{\Delta t} \cong \frac{\Delta OCV_{Modul}}{\Delta t}$ Die Coulomb-Effizienz aller Module im HV-String ist etwa gleich.	Der Innenwiderstand des Moduls entspricht dem Durchschnitt aller Module.
Positiv:	$\Delta SoC_{av} < \Delta SoC_{Modul}$	$R_{av} > R_{Modul}$
Das Modul kann stärker belastet werden.	bzw. $\frac{\Delta OCV_{av}}{\Delta t} < \frac{\Delta OCV_{Modul}}{\Delta t}$ Die Modulleistung ist höher als die mittlere Leistung der Module des HV-Strings. Das Modul wird schneller geladen und langsamer entladen. Die Coulomb-Effizienz ist höher als die durchschnittliche Coulomb-Effizienz. Der Modul-SoC steigt schneller und fällt langsamer.	Der Innenwiderstand ist kleiner als der Mittelwert aller Module. Bei gleichem Strom durch den Stack ist das Überpotential niedriger. In Laderichtung ist die Stack-Spannung niedriger, in Entladerichtung ist die Spannung höher.
Negativ:	$\Delta SoC_{av} > \Delta SoC_{Modul}$	$R_{av} < R_{Modul}$
Das Modul sollte entlastet werden.	bzw. $\frac{\Delta OCV_{av}}{\Delta t} > \frac{\Delta OCV_{Modul}}{\Delta t}$ Die Modulleistung ist kleiner als die mittlere Leistung der Module des Strings. Das Modul wird langsamer geladen und schneller entladen. Die Coulomb-Effizienz des Moduls ist niedriger als die durchschnittliche Coulomb-Effizienz. Der Modul-SoC fällt schneller und steigt langsamer.	Der Innenwiderstand ist größer als der Mittelwert aller Module. Bei gleichem Strom durch den Stack ist das Überpotential höher. In Laderichtung ist die Stack-Spannung höher, in Entladerichtung ist sie niedriger.

5.8. Balancing-Verfahren

Im Allgemeinen wird zwischen chemischen und elektrischen Balancing-Verfahren unterschieden. In der Regel sind elektrische Verfahren als energetisch günstiger zu bewerten, da die elektrochemische Wandlung in die Energiebilanz nicht miteinbezogen werden muss. Unterschiedliche Systemtopologien bedingen unterschiedliche Balancing-Verfahren. Darüber hinaus unterscheiden sich die Verfahren in ihrer Leistungsfähigkeit und Auswirkung auf die String-Verfügbarkeit. Einen Vergleich und eine Bewertung der verschiedenen Verfahren findet man in Abschnitt 5.18.

Teilweise werden Balancing-Verfahren bereits in kommerziellen Nieder- oder Hochvoltssystemen eingesetzt, meist allerdings um Ungleichgewichte durch Crossover, wie in Abschnitt 2.7 beschrieben, innerhalb einer Spannungsebene auszugleichen.

Ein aktives Balancing von Ladung (SoC) und ein Management des Innenwiderstands auf Basis leistungselektronischer Komponenten ist bisher in kommerziellen Systemen nicht anzutreffen. Die in dieser Arbeit vorgeschlagenen Balancing-Verfahren sind eine Mischung aus bereits bestehenden Konzepten und neuen Ansätzen.

5.9. Hydraulisches Balancing

Das hydraulische Balancing widerspricht eigentlich dem in dieser Arbeit vorgeschlagenen Konzept mit autarken Basis-RFB-Modulen, wird aber für ein besseres Verständnis kurz vorgestellt.

Die hydraulischen Balancing-Verfahren werden bei Systemen mit elektrisch in Reihe geschalteten Stacks, die hydraulisch parallel aus einer Tankeinheit versorgt werden, angewendet (siehe Abb. 24). Das Hauptproblem des hydraulischen Balancings sind die Shunt Currents zwischen den einzelnen Stacks. Es gibt mehrere Verfahren, wie ein hydraulisches Balancing umgesetzt werden kann [58, 103, 104]. Die Verfahren basieren alle entweder auf einem

gemeinsamen Elektrolyt-Reservoir oder hydraulisch verbindbaren Elektrolyt-Reservoirs und Vorrichtungen zum Minimieren oder Unterbrechen der Shunt-Current-Strompfade. Sie werden im Folgenden kurz vorgestellt:

- Shunt-Current-Reduzierung durch Widerstandserhöhung im hydraulischen Pfad mit einer zentralen Tankeinheit,
- Vorrichtungen zur Shunt-Current-Unterbrechung mit einer zentralen Tankeinheit,
- Zentraler Tank mit kleinen dezentralen Vorlagetanks,
- Einzelne Tanks mit gesteuerter Durchmischung.

Shunt-Current-Reduzierung durch Widerstandserhöhung ist ein einfaches Verfahren. Die Elektrolytzuleitungen zu den einzelnen Stacks werden hierbei entsprechend lang und dünn ausgeführt, wodurch der elektrische Widerstand steigt. Nachteilig ist allerdings, dass dadurch die Pumpenverluste steigen.

Eine andere Möglichkeit ist, Shunt-Current-Unterbrecher einzusetzen. Beispiele hierfür sind Siphons, sich zyklisch leerende Kammern oder in den Volumenstrom eingebrachte Schaufelräder, die ähnlich einer Drehtür dichte Kammern bilden. All diese Verfahren unterbrechen wirkungsvoll Strompfade, führen aber zu zusätzlichen Druckverlusten.

Bei dem Verfahren eines zentralen Tanks mit kleinen dezentralen Vorlagetanks verfügt jeder Stack oder jede Potentialebene über ein eigenes Tankpaar. Die Tanks sind über die Potentialebenen hinweg mittels Rohrleitungen verbunden. Über Pumpen und Ventile können die Elektrolyte der einzelnen Tanks durchmischt werden. Durch die Durchmischung gleicht sich der Ladezustand an. Dieses Verfahren kann abgewandelt werden, indem die Stacks nur über eine relativ kleine Menge Elektrolyt in Vorlagetanks verfügen, welche zyklisch aus den zentralen Tanks befüllt werden. Dies ist in Abbildung 33 gezeigt.

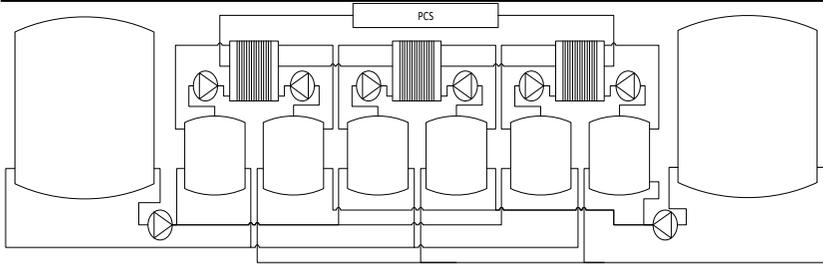


Abbildung 33: Flow-Batterie mit einem zentralen Tanksystem und kleinen Vorlagetanks

Dieses Verfahren bietet alle Vorteile eines HV-Systems und die durch Shunt Currents bedingten Nachteile werden minimiert. Allerdings setzt es ein aufwendiges und komplexes System aus vielen Leitungen, Pumpen und Behältern voraus. Dadurch, dass alle hydraulischen Komponenten an denselben Elektrolytkreis angeschlossen sind, kann es bei einem lokalen Fehlerfall oder einer lokalen Verunreinigung des Elektrolyts zu einer Verunreinigung der kompletten Anlage kommen. Die komplexe Verrohrung und die zusätzlichen Komponenten des hydraulischen Kreises gehen zu Lasten der Effizienz [103] und erhöhen die Kosten der Anlage. Die Effizienzeinbußen können nur in Abhängigkeit der Systemkonfiguration jeweiligen Anlage bestimmt werden.

5.10. Balancing durch zyklische Formierung zum Eliminieren von Crossover-Effekten und unterschiedlichen State of Charges

Das Verfahren der zyklischen Formierung wird bereits allgemein eingesetzt, allerdings zum Ausgleichen von Crossover-Effekten und Verschiebungen im Elektrolyt. Bei Systemen mit mehreren Elektrolyt-Tanks kann es auch zum Balancing unterschiedlicher SoCs genutzt werden, indem diese auf den Ausgangszustand zurückgesetzt werden. Wie in Abschnitt 2.5 erläutert, kann der Vanadium-Elektrolyt vermischt und damit in seinen Auslieferungszustand

zurückversetzt werden.²² Dabei entsteht in beiden Tanks ein Gleichgewicht aus V^{3+} und V^{4+} . Das System befindet sich dann im Ladezustand $SoC = - 50 \%$. Sollte also in einem String detektiert werden, dass sich Module in einem starken SoC-Ungleichgewicht befinden, können die Inhalte des positiven und negativen Tanks vermischt und der Elektrolyt somit in seinen Ausgangszustand zurückversetzt werden. Anschließend ist der Elektrolyt neu zu konditionieren. Die Energie, die beim initialen Konditionieren des Elektrolyts aufgewendet wurde, wird bei der Durchmischung thermisch umgesetzt und muss danach wieder neu aufgebracht werden. Die dafür notwendige Energie lässt sich aus den Gleichungen (9), (14) und (15) auf ca. 7,2 Wh pro Liter Elektrolyt quantifizieren und ist als Verlust zu verrechnen. Nach dem Konditionieren sollten die Tanks einen identischen SoC aufweisen.

Das Verfahren setzt eine zusätzliche Pumpe oder ein Ventil zur Durchmischung der Tanks voraus. Des Weiteren ist eine Vorrichtung oder ein geeignetes Umrichtersystem zum Konditionieren des Elektrolyts notwendig.

Dieses Verfahren wirkt sich negativ auf die Verfügbarkeit des Energiespeichersystems aus. Allerdings ist mit einer genauen Kenntnis des Systemzustands ein partielles Durchmischen der Module möglich, um so den Energiebedarf des Verfahrens zu minimieren und die Verfügbarkeit zu maximieren [105]. Je nach verwendetem Umrichter und Pumpen-Setup ist dies sogar während des regulären Betriebs denkbar.

5.11. Elektrisches Balancing durch zyklisches Parallelschalten der Module

Ein einfaches elektrisches Verfahren zum Ladungsausgleich der verschiedenen Basis-RFB-Module ist das temporäre elektrische Parallelschalten einzelner Module. Dies kann realisiert werden, indem die einzelnen Basis-RFB-Module

²² Dieses Verfahren ist nicht geeignet, um einen durch Sauerstoffeintrag gealterten Elektrolyt zurückzusetzen.

mit Trennschaltern (Sn1 in Abbildung 34) ausgestattet werden, um die Module aus der Serienschaltung des HV-Strings zu separieren. Am Stack stellt sich damit die Leerlaufspannung ein. Es folgt dass am Umrichter keine Spannung mehr anliegt und das Energiespeichersystem kann also weder geladen noch entladen werden.

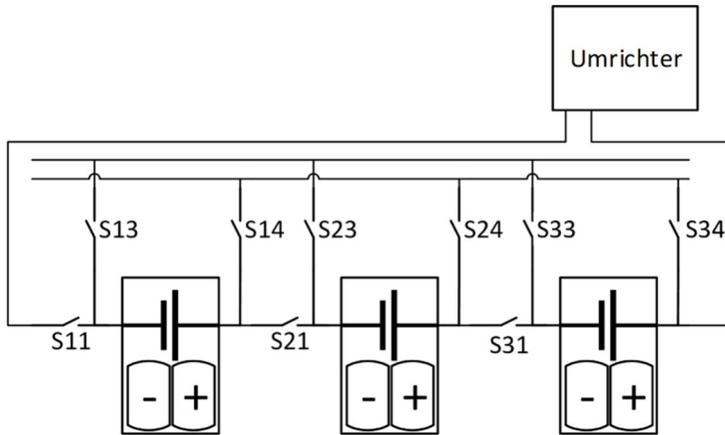


Abbildung 34: Schalterkonfiguration für die zyklische Parallelschaltung

Die für den Ladungsausgleich bzw. das Balancing vorgesehenen Module werden über die Schalter Sn3 und Sn4 parallel geschaltet. Durch die Potentialunterschiede der parallel geschalteten Module fließt ein Ausgleichsstrom zwischen den Modulen. Durch die Knotenregel [106] gleicht sich die Spannung an. Werden die Pumpen weiterbetrieben, während die Module parallel geschaltet sind, fließt so lange ein Ausgleichsstrom, bis sich die verschiedenen Tank-SoCs angeglichen haben.

Die erforderliche Hardware ist relativ einfach, da keine Anforderungen an das Schaltverhalten gestellt werden. Der Ausgleichsstrom kann mittels einer Worst-Case-Betrachtung abgeschätzt werden, bei der angenommen wird, dass ein Modul komplett geladen und das andere Modul komplett entladen

ist.²³ Auf eine exakte Rechnung soll an dieser Stelle verzichtet werden, da diese von dem tatsächlichen Aufbau des Systems abhängt. Ein wesentlicher Faktor ist hierbei der Innenwiderstand der beteiligten Module.

Prinzipiell können mehrere oder alle Module eines Strings parallel geschaltet werden. Je nach Größe des Strings (Leistung) können hierbei große Ströme auftreten. Eine Begrenzung der Ströme mittels Widerstände ist möglich, bringt aber zusätzliche Verluste während des Angleichvorgangs in das System ein. Neben der Strombelastung des Ausgleichspfad ist zu berücksichtigen, dass auch dieses Verfahren die Verfügbarkeit des Flow-Batterie-Systems einschränkt und zusätzliche Energie verbraucht. Durch geeignete Überwachungs- und Steuerungsmaßnahmen lassen sich diese Effekte minimieren, aber nicht eliminieren.

²³ Ein RFB-Modul kann sich auch im unkonditionierten Zustand befinden (SoC = - 50%). Für diesen Fall ist das Verfahren ebenfalls geeignet. Der maximal auftretende Strom sollte, bedingt durch den im unkonditionierten Zustand hohen Innenwiderstand der Zelle, nicht höher sein als im normalen Betrieb.

5.12. Elektrisches Balancing mittels Ausgleichsstack

Das Verfahren des zyklischen Parallelschaltens, wie es in Abschnitt 5.11 vorgestellt ist, kann in eine kontinuierliche Parallelschaltung weiterentwickelt werden. Dies geschieht, indem jedes Modul über eine zusätzliche Zelle oder einen Stack verfügt, der an einen parallelen Ausgleichsbus angeschlossen ist. Über den Ausgleichsbus wird im gleichen Verfahren, wie in Abschnitt 5.11 beschrieben, das Angleichen der Ladezustände vorgenommen. Der Prozess kann kontinuierlich ohne Einschränkung der Verfügbarkeit des Systems erfolgen. Die Konfiguration ist in Abbildung 35 dargestellt.

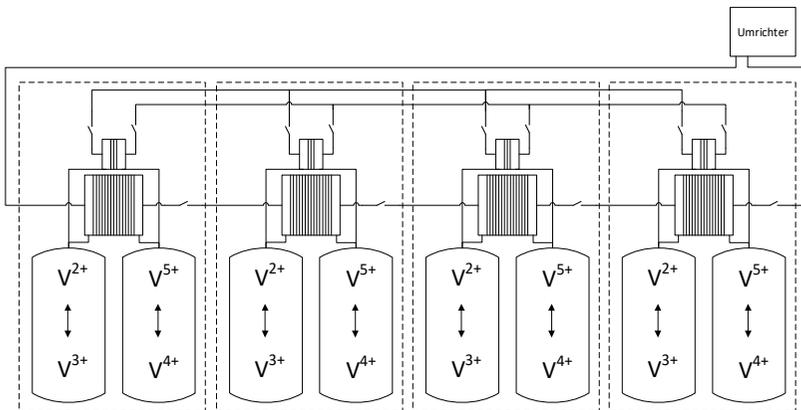


Abbildung 35: Zyklisches oder permanentes Parallelschalten mehrerer Basis-RFB-Module mittels eines Ausgleichsstacks oder einer Ausgleichszelle

Die einzelnen Tanks liegen auf verschiedenen Potentialen. Der über den Ausgleichsbus fließende Strom ist demnach primär über den elektrischen Widerstand der Elektrolytleitung von dem Ausgleichsstack zu dem Tank bestimmt und begrenzt, da der Innenwiderstand des Ausgleichsstacks deutlich geringer ist als der Widerstand der Elektrolytleitung. Zwischen den RFB-Modulen können zusätzlich Schalter eingefügt werden, um den Strompfad beim Balancing aufzutrennen. Dies hat allerdings negative Folgen für die Verfügbarkeit. Eine Möglichkeit, die Verluste bei diesem Verfahren zu minimieren, besteht darin, nur nebeneinander liegende RFB-Module zu balancieren.

Das Verfahren ist kritisch zu bewerten, da verschiedene Potentialebenen leitfähig verbunden werden. Die zusätzlichen Komponenten und hydraulischen Verbindungen erhöhen außerdem das Risiko einer Leckage und verursachen weitere Kosten.

5.13. Balancing mittels statischer Relais-Überbrückung einzelner Module

Ein sehr einfaches Verfahren zum Ausgleichen von verschiedenen Ladezuständen ist das zeitweise Stilllegen einzelner Basis-RFB-Module²⁴ in der Serienschaltung, so dass sie nicht an dem Lade- bzw. Entladevorgang teilnehmen. Dabei wird das Modul, welches am „vollsten“ oder am „leersten“ ist, überbrückt, bis sich der Ladezustand den restlichen Modulen im HV-String angeglichen hat. Um ein Modul zeitweise aus dem Verbund herauszulösen, sind Relais gut geeignet. Relais können verlustarm große Ströme schalten und verfügen über geringe Übergangs- und Kontaktwiderstände. Es werden immer mindestens zwei Relais benötigt. In Abbildung 36 dienen die Schalter Sn2 zum Überbrücken der Module. Sn1 wird benötigt, um das zu überbrückende Modul aus dem Strompfad herauszulösen.

Sn1 und Sn2 dürfen nie gleichzeitig leitend sein, da sonst der Stack kurzgeschlossen und der Kurzschlussstrom nur durch den Innenwiderstand des Stacks begrenzt wird. Üblicherweise werden in solchen Fällen die einzelnen Schaltvorgänge durch eine Ablaufsteuerung so gesteuert, dass es unter keinen Umständen zu Kurzschlüssen oder sonstigen unerwünschten

²⁴ In [107] wird eine Konfiguration vorgeschlagen, bei der einzelne Zellen eines Stacks mit einer ähnlichen Schaltung überbrückt werden. Dies soll nicht separat diskutiert werden, da es ein elektrisches Auftrennen des Stacks voraussetzt. Dieser kann dann wiederum als zwei Stacks in Reihe betrachtet werden, von denen einer überbrückt wird. Das entspricht dem hier aufgezeigten Vorgehen.

Zuständen kommt. Darüber hinaus kann es sinnvoll sein, die Relais im Leerlauf $I_{String} = 0 A$ zu schalten, um die Kontaktbelastung zu minimieren.

Ein wichtiger Aspekt bei jeglicher Art von Überbrückung ist die Einhaltung der Grenzspannungen des an den HV-String angeschlossenen Umrichters. Spannungseinbrüche, die durch das Umschalten hervorgerufen werden, sind als unkritisch zu bewerten, solange der angeschlossene Umrichter dies toleriert.

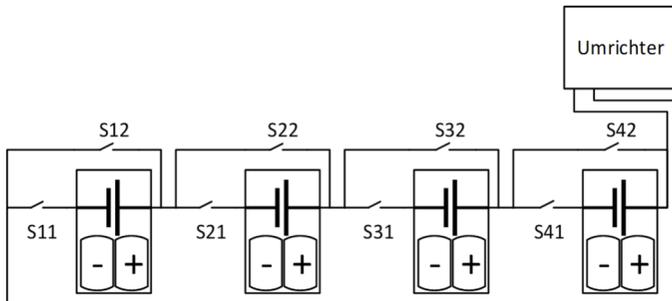


Abbildung 36: Überbrückung einzelner Module mit Relais (hier als Schalter dargestellt)

Ein Nachteil des Verfahrens ist, dass sich die Gesamtleistung des Systems während der Überbrückung reduziert. Dies kann je nach Einsatzzweck der Batterie Einbußen bei der Nutzbarkeit hervorrufen.

5.14. Balancing mittels getakteter MOSFET-Überbrückung einzelner Module

Die getaktete MOSFET-Überbrückung ist eine Weiterentwicklung der oben beschriebenen statischen Relais-Überbrückung um eine dynamische Eingriffsmöglichkeit. Der Aufbau der Bypass-Schaltung mit MOSFETs entspricht der statischen Relais-Überbrückung einzelner Module aus Abschnitt 5.13, wobei die Relais durch MOSFETs ersetzt werden.

MOSFETs besitzen eine andere Schaltcharakteristik als Relais. Sie sind nicht galvanisch trennend und haben in der Regel einen höheren ON-Widerstand als Relais, dafür aber eine größere Pulsbelastbarkeit und können große Ströme sicher schalten.²⁵ Es sind höhere Schaltzyklen und Frequenzen möglich. Durch die präzise Steuerbarkeit der MOSFET-Schalter kann beim Kommutierungsvorgang, also dem Umschaltvorgang vom Hauptstrompfad zum Bypass-Strompfad, ein Kurzschluss des Stacks vermieden werden. Es ist somit möglich, während des Ladens und Entladens des HV-Strings einzelne Module aus dem String herauszulösen, ohne dass der String vorher leistungslos geschaltet werden muss. Dies ermöglicht ein dynamisches Bypassen und damit ein Balancing des Basis-RFB-Moduls. Energie kann gezielt an einzelnen Modulen vorbeigeführt werden. Durch eine entsprechende Regelung kann mit Hilfe einer Puls-Weiten-Modulation somit jedem Modul eine andere durchschnittliche Leistung zugeteilt werden. Dieses Verfahren hat den Vorteil, dass es jederzeit im Betrieb angewandt werden kann und die Auswirkungen auf das System minimal sind.

Beim Bypassen der Module sind folgende Aspekte zu beachten:

- Die übergeordnete Systemsteuerung muss sicherstellen, dass zu jedem Zeitpunkt für jeden Betriebszustand die Spannungsgrenzwerte des Moduls eingehalten werden (Bypass-Betrieb / Normalbetrieb).
- Der Leistungsbedarf des Systems, also des gesamten Strings, muss auch im Balancingfall / Bypassfall gewährleistet werden.²⁶
- Die für das Balancing eingesetzte Energie für das Schalten der MOSFETs und dadurch hervorgerufene zusätzliche Verluste sollten in einem positiven Verhältnis zu dem Balancing-Gewinn stehen.

²⁵ Relais können ebenfalls große Ströme sicher trennen, allerdings verschleißt diese dann schneller. MOSFETs schalten verschleißfrei.

²⁶ Dies ist durch die Überlastfähigkeit der RFB-Technik i.d.R. kein Problem, wenn nur ein Modul in dem String gebalancet wird.

- Das Bypassen eines oder mehrerer Module bewirkt einen Einbruch der String-Spannung um die Modulspannung.
- Der Umrichter muss für Spannungsschwankungen ausgelegt sein.

5.15. Balancing mittels Hilfsenergie-Management

Wird die Batterie sowohl aus dem Netz als auch aus sich selbst mit Hilfsenergie versorgt wird, kann dies für Balancing-Maßnahmen verwendet werden (vgl. Abschnitt 3.7).

Dazu wird im Falle eines zu hohen SoC-Werts die Energie für die Hilfssysteme des Moduls beim Entladen und Laden aus der Batterie bezogen. In Tabelle 13 wird der Energiefluss für die Hilfssysteme in Abhängigkeit von der Betriebsart und dem Balancing-Bedarf dargestellt.

Tabelle 13: Hilfsenergiequelle abhängig von der Betriebsart

Betriebsart	Normalbetrieb	Balancing-Betrieb
Laden	Externe Quelle	Interne Quelle
Entladen	Interne Quelle	Externe Quelle

Die mittlere Leistungsaufnahme des Moduls begrenzt die Leistung, die für das Balancing zur Verfügung steht, und damit das Eingriffspotential des Balancings. Temporär kann allerdings der Hilfsleistungsbedarf erhöht werden, falls die durchschnittliche Balancing-Leistung nicht ausreicht. Beispielsweise kann ein höherer Volumenstrom gepumpt werden, als eigentlich erforderlich wäre. Dies hat logischerweise negative Auswirkungen auf die Energieeffizienz des gesamten Redox-Flow- Batterie-Systems.

5.16. Balancing mittels Balancing-Bus

Eine weitere Möglichkeit stellt ein gezielter Leistungsübertrag zwischen einem Modul mit niedrigem SoC und einem Modul mit hohem SoC mittels eines Balancing-Busses dar. Der Leistungsübertrag erfolgt bidirektional, um möglichst flexibel balancieren zu können. Der prinzipielle Aufbau eines HV-

Strings mit Balancing-Bus ist in Abbildung 37 dargestellt. Mit Hilfe der DC/DC-Wandler kann der Leistungsfluss und somit das Balancing gesteuert werden. In der Regel reicht es aus, die DC-Wandler auf etwa 10 % der Leistung des Stacks auszulegen.

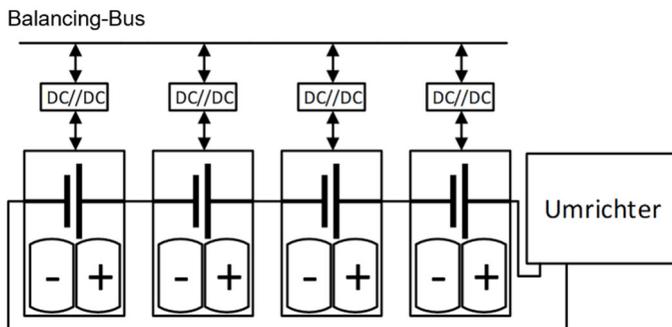


Abbildung 37: HV-String bestehend aus Basis-RFB-Modulen mit zusätzlichem Balancing-Bus

Die Spannungsebene des Balancing-Busses weicht bedingt durch die Serienschaltung der einzelnen Module unterschiedlich stark von der Spannungsebene des Moduls in Bezug auf Erde ab. Daher muss ein galvanisch isolierter DC/DC-Wandler eingesetzt werden. Durch die zusätzlichen DC/DC-Wandler und deren Verdrahtung ergeben sich höhere Systemkosten.

Der in Abbildung 37 gezeigte Aufbau kann mit einem zusätzlichen Umrichter an das AC-Netz angeschlossen und die Leistung aus dem Netz bezogen werden.

5.17. Balancing mittels Leistungsübertrag mit Hilfsleistungsbus

Das Konzept des Balancings mit Hilfsenergie und das oben beschriebene Balancing mit Balancing-Bus lassen sich kombinieren, wie in Abbildung 38 gezeigt ist.

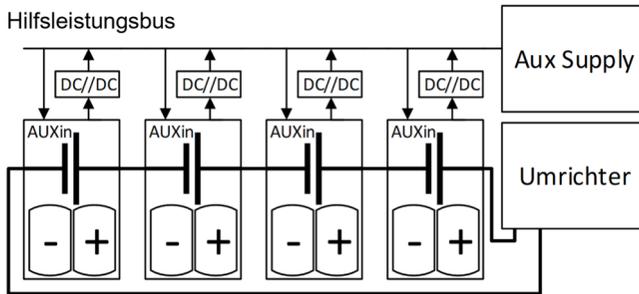


Abbildung 38: Hilfsleistungsbus mit externer Leistungseinspeisung

Der Hilfsleistungsbus dient der Versorgung der Module mit Hilfsenergie. Die benötigte Hilfsleistung kann sowohl aus einer externen Quelle, dem Netz, als auch aus den Modulen eingespeist werden. Jedes Modul ist an den Hilfsleistungsbus angeschlossen und entnimmt die für den Betrieb notwendige Hilfsenergie. Zusätzlich ist ein galvanisch getrennter DC/DC-Wandler installiert, der aus dem Stack Leistung auf den Hilfsleistungsbus übertragen kann.

Mit dieser Konfiguration können alle Hilfsenergie-Versorgungskonzepte realisiert werden (vgl. Abschnitt 3.7). Damit besteht die Möglichkeit, dass effizientere Module stärker zur Versorgung des Systems mit Hilfsenergie beitragen als die weniger effizienten Module. Dadurch werden die effizienteren Module stärker belastet, wodurch das Balancing beschleunigt wird. Im Falle eines ideal gebalanceten Systems kann jedes Modul exakt so viel Hilfsleistung auf den Hilfsleistungsbus einspeisen, wie es selbst benötigt. Der Energiefluss wird über den direkten Zugriff des zentralen Batterie-Management-Systems auf die einzelnen DC/DC-Wandler und den Wechselrichter gesteuert.

5.18. Bewertung der verschiedenen Balancing-Methoden

Im Folgenden sollen die oben beschriebenen Balancing-Methoden anhand der in Tabelle 14 definierten Kriterien bewertet werden.

Tabelle 14: Bewertungskriterien für die verschiedenen Balancing-Methoden

Kriterium	Beschreibung
Komplexität	Bewertung der Komplexität der Methode: Hardware-Aufwand, Komplexität der Steuerung, Ansprüche an die Messgenauigkeit.
Hardware-Kosten	Bewertung der zusätzlichen Kosten, die durch die jeweilige Balancing-Methode entstehen.
Installationsaufwand	Bewertung des zusätzlichen Installationsaufwands der jeweiligen Balancing-Methode im Feld: Im Wesentlichen ist dies zusätzlicher Verkabelungsaufwand und evtl. Installation zusätzlicher Umrichter. Alle bereits im Werk installierten Komponenten der Basis-RFB-Module werden neutral gewertet.
Systemverfügbarkeit	Bewertung der Systemverfügbarkeit: Erlaubt die Balancing-Methode in einem begrenzten Fehlerfall an einem Modul den weiteren Betrieb des HV-Strings ggf. mit reduzierter Leistung? Beispiele: Leckage an einem Modul oder Pumpenausfall
Robustheit der Methode	Bewertung der Robustheit der Methode: Kann die Methode sicherstellen, dass der HV-String in jedem Betriebszustand gebalancet werden kann?
Robustheit der Hardware	Bewertung der Fehleranfälligkeit der Balancing-Hardware: Beispiele: Relais, zusätzliche hydraulische Komponenten
Energiebedarf und Energiekosten	Bewertung des zusätzlichen Energiebedarfs / Kosten: Beispiele: Verluste an MOSFETs, Relais, Pumpen oder Wandlern
Flexibilität	Bewertung der Regelbarkeit und des maximalen Eingriffs, der mit der jeweiligen Balancing-Methode möglich ist.

Nicht jedes Kriterium auf jede Balancing Methode anwendbar. Die qualitative Bewertung ist in Tabelle 15 zusammengefasst.

Tabelle 15: Bewertung der Balancing-Methoden, Bewertungsschlüssel: ++ = positiv, 0 = neutral, -- = negativ, n/a = nicht anwendbar

Methode aus Abschnitt	Komplexität	Hardware-Kosten	Installationsaufwand	Systemverfügbarkeit	Robustheit der Methode	Robustheit der Hardware	Energiebedarf und Energiekosten	Flexibilität
5.9	o	o	-	n/a	++	o	+	++
5.10	++	++	++	n/a	--	++	--	n/a
5.11	+	+	o	n/a	-	o	o	++
5.12	--	--	--	n/a	++	-	o	+
5.13	+	+	+	++	+	+	+	+
5.14	+	o	++	++	++	++	++	++
5.15	o	+	+	n/a	++	+	++	+
5.16	-	--	-	n/a	++	o	++	++
5.17	--	--	--	n/a	++	o	++	++

Auf Basis dieser Bewertung werden folgende zwei Methoden weiterverfolgt:

- Getaktete MOSFET-Überbrückung einzelner Module (Abschnitt: 5.14),
- Balancing mittels Hilfsenergie-Management (Abschnitt 5.15).

Die Methode aus Abschnitt 5.15 wurde ausgewählt, da die Umschaltung der Hilfsversorgung einzelner Module zwischen interner und externer Versorgung und der damit verbundenen Belastung oder Entlastung des Moduls sich als besonders leicht zu realisieren herausgestellt hat. Darüber hinaus benötigt die Methode keinen Eingriff in den Leistungspfad der Batterie. Allerdings ist die Wirksamkeit auf die Leistungsaufnahme der Hilfsversorgung begrenzt. Ein stark ungleicher HV-String kann somit nicht oder nur sehr langsam wieder ins Gleichgewicht gebracht werden.

Für stark vom Mittelwert abweichende Basis-RFB-Module soll die Methode getaktete MOSFET-Überbrückung nach Abschnitt 5.14 verwendet werden. Die Methode hat den Vorteil, dass die Leistung eines jeden Basis-RFB-Moduls stufenlos zwischen null und Nennleistung eingestellt werden kann. Durch die Möglichkeit der Überbrückung eines Moduls steigt die Verfügbarkeit der gesamten Batterie im Fehlerfall.

Im Folgenden sollen die Balancing-Methoden aus den Abschnitten 5.14 und 5.15 auf den vorgeschlagenen HV-String bestehend aus Basis-RFB-Modulen angewandt werden. Ein HV-String bestehend aus drei Modulen ist in Abbildung 39 dargestellt.

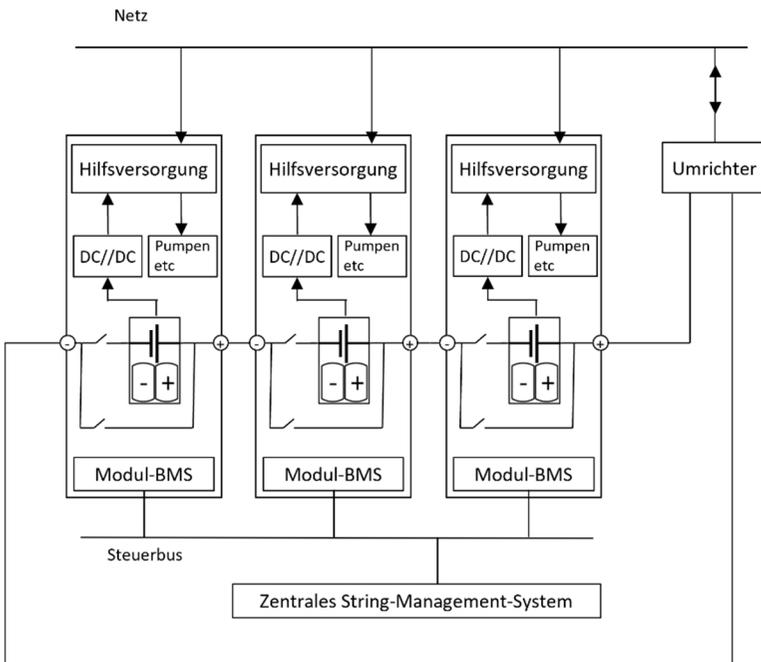


Abbildung 39: HV-String bestehend aus drei Basis-RFB-Modulen mit getakteter MOSFET-Überbrückung und Hilfsenergie-Management.

6. Hardware-Aspekte des Balancings

Für die verwendeten Balancing-Maßnahmen, die alle auf elektrischen Ausgleichsvorgängen beruhen, soll im Folgenden auf einige Hardware-Aspekte näher eingegangen werden. Generell gilt:

- Bedingt durch die Reihenschaltung der Basis-RFB-Module muss auf ein entsprechendes Erdungs- und Sicherheitskonzept geachtet werden.
- Da jedes Basis-RFB-Modul auf einem anderen Potential gegenüber Erde liegt, muss auf eine galvanische Entkopplung der Hilfsaggregate und der zentralen Hilfsversorgung geachtet werden.
- Die Steuerung des Balancings muss durch das zentrale String-Management-System (SMS) erfolgen.
- Die Versorgung der Pumpen und sonstiger Verbraucher muss immer gewährleistet sein.

6.1. Hardware-Aspekte beim Balancing mittels Hilfsenergie-Management

Eine Möglichkeit, mehrere Quellen zur Hilfsversorgung zu nutzen, ist in [108] beschrieben. Hierbei werden zwei oder mehrere Quellen durch Dioden gekoppelt. Alternativ können die Quellen durch elektronische oder mechanische Schalter ausgewählt werden. Bei der Dioden-Lösung erfolgt die Versorgung von der Quelle mit der höchsten Spannung. Die Ansteuerung der elektronischen Schalter oder Relais erfolgt durch das zentrale String-Management-System (vgl. Abbildung 40).

Die galvanische Trennung durch die DC/DC-Wandler der Basis-RFB-Module wird benötigt, um das Modul von der zentralen Versorgungsleitung zu isolieren. Es ist zu beachten, dass die Basis-RFB-Module parallel an die zentrale Hilfsversorgung angeschlossen sind, während sich der Leistungspfad der Basis-RFB-Module in einer Reihenschaltung befindet. Der DC/DC-Wandler

passt die Spannung des jeweiligen Stacks an den Spannungslevel der Hilfsversorgung an. Die Spannung des Stacks hängt vom Ladezustand und der Position im String ab.

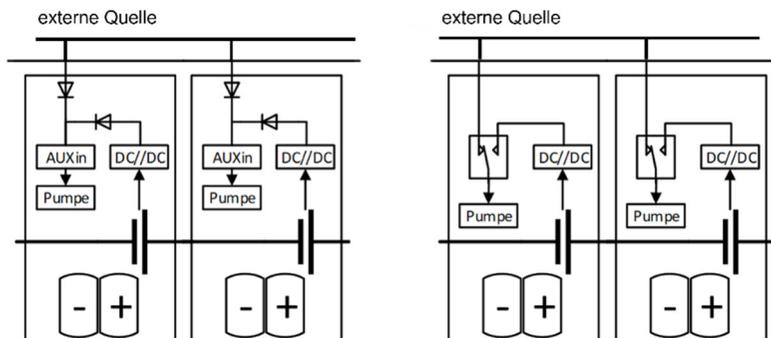


Abbildung 40: Prinzipielle Möglichkeit die Hilfsversorgung aus mehreren Quellen (hier als DC Quellen dargestellt) zu realisieren, vgl. [108]

Der in Abbildung 40 gezeigte Aufbau lässt sich dahingehend abändern, dass anstelle einer separaten Hilfsleistungsversorgung für jedes einzelne Basis-RFB-Modul ein zentraler Hilfsleistungs-Bus, wie in Abschnitt 5.17 vorgeschlagen, implementiert wird. Damit kann bei Bedarf Hilfsenergie zwischen den Modulen übertragen werden. Dies ist in Abbildung 41 dargestellt.

Ein Vorteil der Versorgung über einen Hilfsleistungsbus ist, dass im normalen Nicht-Balancing-Betrieb die Hilfsversorgung entsprechend der Energieflussrichtung im Stack gesteuert werden kann, um diesen zu entlasten. Dies ist in [94] vorgestellt, bringt aber nur minimale Effizienzvorteile.

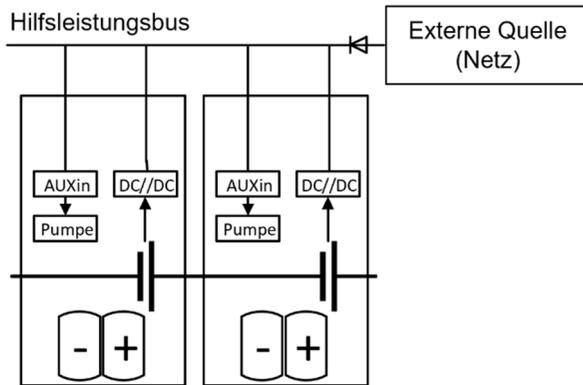


Abbildung 41: HV-String aus Basis-RFB-Modulen mit einem Hilfsleistungsbus, der eine Versorgung der Hilfskomponenten eines Moduls aus einem anderen Modul ermöglicht. Eine externe Speisung ist ebenfalls möglich.

6.2. Hardware-Aspekte der getakteten MOSFET-Überbrückung einzelner Module

Eine Vorrichtung für das Überbrücken eines Moduls ist für Balancing-Maßnahmen und auch für Wartungsarbeiten sinnvoll. Dies kann mit einer Relais-Schaltung, wie sie in [109] beschrieben ist, oder durch Halbleiterschalter, wie z.B. MOSFETs, realisiert werden. Die prinzipielle Schaltung ist in Abbildung 42 dargestellt. Für die eigentliche Funktion, den Leistungsfluss durch den Stack zu überbrücken, sind die Schalter S1 und S2 oder S1 und S3 notwendig. Sind beide Schalter S2 und S3 vorhanden, kann das Modul komplett vom String getrennt werden. Das kann für Wartungsarbeiten oder in einem Fehlerfall von Vorteil sein, ist aber für die reine Balancing-Funktion nicht notwendig. In Tabelle 16 sind die Betriebszustände in Abhängigkeit von den Schalterstellungen beschrieben.

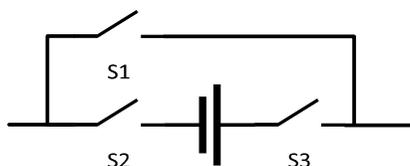


Abbildung 42: Grundprinzip des Leistungsbypasses mit Schaltern

Tabelle 16: Beschreibung der Schalterstellungen und deren Effekte

S1	S2 und S3	Zustand
Offen	Offen	Kein Leistungsfluss durch den HV-String
Geschlossen	Offen	Bypass-Mode bzw. Balancing-Mode: Leistungsfluss erfolgt über den Bypass, Modul kann für Wartungsarbeiten aus dem String genommen werden.
Offen	Geschlossen	Normal-Zustand: Leistungsfluss durch das Modul, Laden und Entladen ist möglich.
Geschlossen	Geschlossen	Unzulässiger Zustand: Das Modul ist kurzgeschlossen. Der Stromfluss wird nur durch den Innenwiderstand des Moduls begrenzt.

Die Ansteuerung der Schalter muss über eine Ablaufsteuerung erfolgen, um zu vermeiden, dass keine ungewollten Übergangszustände eintreten.

Bypass-Schaltung mit MOSFETs

Das Grundprinzip ist das gleiche wie bei dem vorgestellten Bypassen mit Relais, nur werden anstelle von Relais, MOSFETs eingesetzt. Da der Schalter S2 in beide Richtungen sperrfähig sein muss, werden zwei antiserielle MOSFETs eingesetzt, wie in Abbildung 43 dargestellt ist. Außerdem wird auf S3 verzichtet. Eine kurze Beschreibung des MOSFET- Schalters befindet sich im Anhang E.

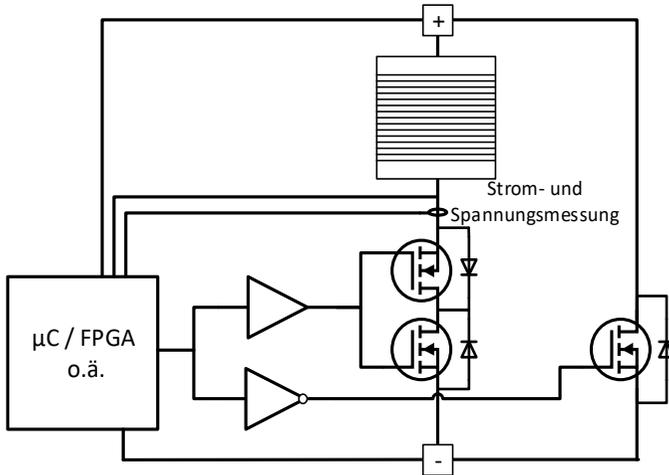


Abbildung 43: Blockschaltbild mit antiserieller MOSFET-Schaltung zum Balancieren. Zur Steuerung wird ein Mikroprozessor (μC) oder Field Programmable Gate Array (FPGA) eingesetzt.

Halbleiterschalter können bei Nennstrom problemlos geschaltet werden und ermöglichen hohe Schaltfrequenzen. Damit eröffnen sich zusätzliche Möglichkeiten des Balancings. Wird die Balancing-Frequenz höher als die Schaltfrequenz des DC-Reglers des Umrichters gewählt, kann innerhalb eines Regelzyklus des Umrichters gebalanciert werden. Das Basis-RFB-Modul kann somit innerhalb einer Regelperiode des Umrichters mehrfach kurzzeitig überbrückt werden. Damit kann die Bypass-Dauer über eine entsprechende Duty-Cycle-Regelung²⁷ dem Balancing-Bedarf des Moduls stufenlos angepasst werden. Ein kontinuierliches Balancing ist somit realisierbar.

²⁷ Tastgrad oder auch Aussteuergrad, wobei es sich um eine periodische Folge von Impulsen handelt. Dabei gibt der Tastgrad das Verhältnis Impulsdauer zu Periodendauer an.

Die hohen Taktfrequenzen, die systeminhärente Filterung durch die Kapazität des Stacks und die Induktivitäten der Verdrahtung bewirken ein Glätten der Leistungseinbrüche am Umrichter auf einen Wert, der proportional zum Duty-Cycle des Balancers ist. Damit können die starken Spannungseinbrüche der String-Spannung, wie sie bei der Relais-Überbrückung auftreten, vermieden werden. Hierzu wurden Untersuchungen im Rahmen einer Masterarbeit durchgeführt. Ein Auszug der Ergebnisse ist im Anhang F aufgeführt [110].

Die bei dem Schaltvorgang auftretenden Einschwingvorgänge werden, je mehr Batteriemodule in Reihe geschaltet sind, durch den Innenwiderstand der Zellen immer stärker gedämpft.

6.3. Steuerung des Balancings im HV-String

Wie in Abschnitt 6 beschrieben, ist für den sicheren Betrieb eine übergeordnete Steuerung, nämlich ein zentrales Batterie-Management-System, notwendig, das den Balancing-Bedarf der einzelnen Module ermittelt und den HV-String hinsichtlich der Effizienz optimiert.

Der Balancing-Bedarf kann über das in Abschnitt 5.7 eingeführte Verfahren (Abweichung vom Mittelwert) bestimmt werden. Generell können die Module in einem HV-String in zwei Gruppen unterteilt werden: Gruppen mit überdurchschnittlicher und unterdurchschnittlicher Effizienz. Die Zusammensetzung der Gruppen muss periodisch, mindestens einmal pro Vollzyklus, neu ermittelt werden, da sich die Effizienz durch Alterung oder thermische Effekte verändern kann. Gemäß der Kriterien in Tabelle 12 werden die Gruppen dann entweder zusätzlich belastet oder entlastet.

Wird ein Balancing-Bedarf bei einem Modul einer Gruppe ermittelt, muss dieser so ausgeführt werden, dass es zu möglichst wenigen Betriebseinschränkungen kommt. Deshalb ist das Balancing mittels Hilfsenergie ein geeignetes Verfahren, denn es ist ohne jegliche

Einschränkung immer einsetzbar, da der Einfluss auf den Nutzstrom durch die Hilfsenergie gering ist.²⁸

Bei stark abweichenden Coulumb-Effizienzen oder Innenwiderständen ist jedoch das Balancing mittels Hilfsenergie gemäß dem Verfahren aus Abschnitt 5.15 nicht mehr ausreichend und es muss zusätzlich das Balancing-Verfahren der getakteten MOSFET-Überbrückung eingesetzt werden. Wird ein Modul überbrückt, ist die Leistungsfähigkeit des HV-Strings, wie bereits erwähnt, eingeschränkt. Da die Flow-Batterie im mittleren Ladezustand gut überlastbar ist²⁹, bietet es sich an, das getaktete MOSFET-Balancing bevorzugt im mittleren Ladezustand durchzuführen. So können die im HV-String verbleibenden Module den Leistungseinbruch kompensieren. Dies kann beispielsweise durch ein Nachregeln der Sollwerte des Umrichters während des Balancing-Vorgangs erfolgen. Pro Zeiteinheit sollte immer nur ein Modul überbrückt werden, da sonst die String-Leistung zu stark reduziert wird. Es wird ein Zeitscheiben-Verfahren vorgeschlagen, bei dem die Zeit in gleiche Blöcke aufgeteilt und jedem Modul mit Balancing-Bedarf eine Zeitscheibe zugeteilt wird. Dies ist für einen HV-String aus 8 Modulen beispielhaft in Abbildung 44 dargestellt. Hierbei ist angenommen, dass nur 4 der 8 Module des Strings einen Balancing-Bedarf haben. Nach jeder Zeiteinheit T wird der Balancing-Bedarf neu ermittelt und nur die Module, die noch einen Balancing-Bedarf haben, werden im nächsten Zyklus gebalancet.

Das hier vorgeschlagene Verfahren zur String-Steuerung ist einfach gehalten. Bei genauer Kenntnis der typischen Lastfälle kann die Steuerung des Balancings an die Lastsituationen angepasst und optimiert werden.

²⁸ Die Leistungsbilanz der externen Hilfsversorgungseinspeisung muss ausgeglichen sein. Solange der HV-String bzw. das Basis-RFB-Modul nicht in der Strombegrenzung betrieben wird, hat es keinen Einfluss.

²⁹ In einem String mit 8 Modulen ist dies eine zusätzliche Belastung von 12,5 % für die verbleibenden Module. Wird im mittleren SoC-Bereich mit 80 mA/cm² geladen bzw. entladen, erhöht sich der Strom auf 90 mA/cm².

Gerade wenn wenig Vollzyklen gefahren werden, kann es sein, dass das Balancing mittels Hilfsenergie nicht ausreicht. Dies liegt an dem anteilig höheren Hilfsleistungsbedarf in den SoC-Randbereichen im Vergleich zu dem mittleren Ladezustand. Wenn das Balancing mittels Hilfsenergie nicht ausreichend wirkungsvoll ist, wird zusätzlich die getaktete MOSFET-Überbrückung eingesetzt.

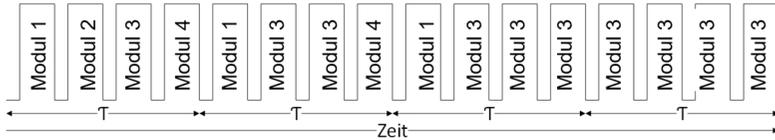


Abbildung 44: Beispiel für ein Balancing von vier Modulen nach der Zeitscheiben-Methode: In diesem Beispiel besitzt Modul 3 den größten Balancing-Bedarf.

7. Simulationen eines HV-String-Konzepts

Nachfolgend soll anhand von Simulationen die Wirksamkeit der vorgeschlagenen Maßnahmen überprüft werden. Ein direktes Maß für die Wirksamkeit der Balancing-Maßnahmen ist die nutzbare Energie, der SoC-Wert der Module oder des HV-Strings.

Zur Simulation wird das von Dr.-Ing. Sebastian König im Rahmen seiner Promotion erstellte und validierte VRFB-Modell herangezogen [28]. Das Modell wurde mit Messdaten von drei Herstellern validiert und kann damit als hinreichend genau betrachtet werden. Es beschreibt die elektrochemischen Vorgänge in der Zelle und im Tank und berücksichtigt Verlustmechanismen wie Shunt Currents und Pumpenleistung. Im Rahmen einer Bachelorarbeit [111] wurde ein HV-String simuliert und analysiert. Um einerseits die Simulationszeit zu verkürzen und andererseits eine ausreichende Sensitivität auf Schwankungen der Coulomb-Effizienz und des Innenwiderstands zu erhalten, wurde die Analyse mit einem HV-String bestehend aus 5 Basis-RFB- Modulen durchgeführt. Für die Simulation wurde die folgende Basiskonfiguration gewählt:

- $N_{\text{Stacks}} = 5$
- $N_{\text{Cells}} = 40$
- $A_{\text{Cell}} = 2000 \text{ cm}^2$
- $N_{\text{Tanks}} = 2 \cdot 5$
- $V_{\text{Tank}} = 2 \cdot 200 \text{ l/Tank}$
- $I_{\text{Nenn}} = 200 \text{ A}$
- $P_{\text{Nenn}} = 56 \text{ kW}$

Um die Wirksamkeit des vorgeschlagenen Konzepts zu untersuchen, reicht eine stark vereinfachte Vorgehensweise. So wird die Batterie nur im Konstantstrom-Modus betrieben und erreicht den Ladeschluss oder

Entladeschluss, sobald ein Stack bei konstantem Strom an die maximale oder minimale Spannungsgrenze stößt. Dieses Vorgehen nutzt den vorhandenen Elektrolyt bei hohen Strömen zwar nicht optimal aus, dient aber einer besseren Vergleichbarkeit der Simulationsergebnisse.

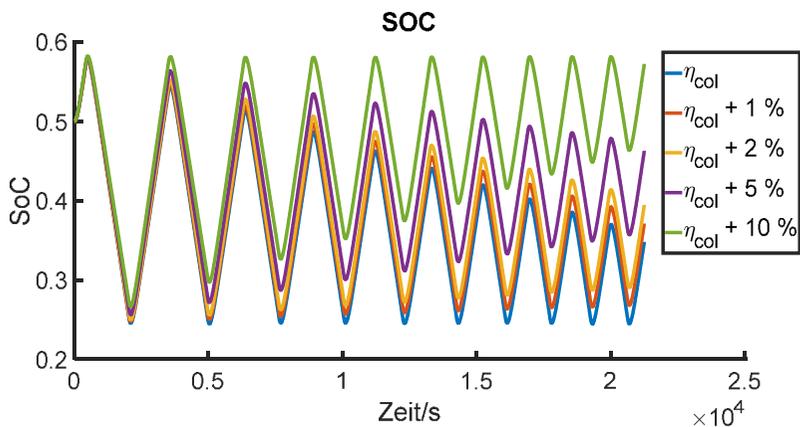


Abbildung 45: SoC-Entwicklung der einzelnen Module in Abhängigkeit von der abweichenden Coulomb-Effizienz (η_{col}). Jede Farbe stellt ein Basis-RFB-Modul dar [111].

In einer ersten Simulation wurde ein HV-String ohne Balancing-Maßnahmen und mit übertrieben großen Unterschieden der Coulomb-Effizienzen der einzelnen Module simuliert, um den Effekt in wenigen Zyklen sichtbar zu machen. Innenwiderstandsschwankungen wurden bei der Simulation nicht berücksichtigt. In Abbildung 45 ist deutlich zu erkennen, wie die Ladezustände der einzelnen Basis-RFB-Module auseinanderdriften. Die nutzbare Energie und die Zyklusdauer werden mit jedem Zyklus geringer. Außerdem erkennt man, dass das Modul mit der höchsten Coulomb-Effizienz asymptotisch auf den maximalen SoC-Wert, das Modul mit der niedrigsten Coulomb-Effizienz asymptotisch auf den minimalen SoC-Wert zustrebt. Die Elektrolytausnutzung sinkt mit jedem Zyklus.

Für eine bessere Abbildung der realen Verhältnisse werden bei der nächsten Simulation realistische CE-Streuungen angenommen. Das erwartete

asymptotische Streben der Kurven in Richtung des maximalen bzw. minimalen SoC-Werts ist hierbei ebenfalls zu erkennen, wenn auch nicht so ausgeprägt (vgl. Abbildung 46) [111].

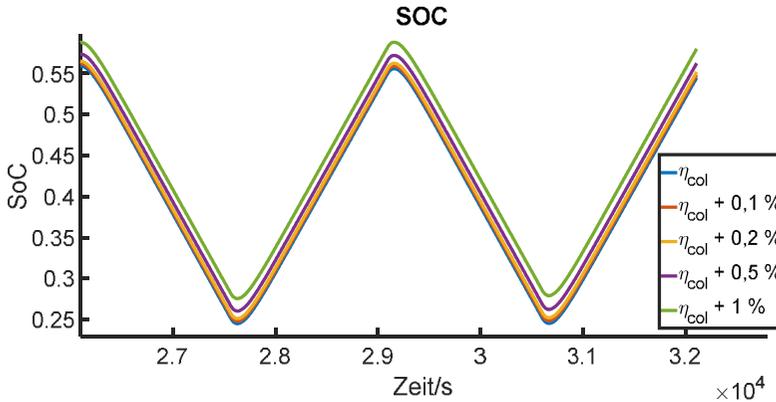


Abbildung 46: SoC-Entwicklung der einzelnen Module in Abhängigkeit von unterschiedlichen Coulomb-Effizienten (η_{col}) [111]

7.1. HV-Mini-String mit Balancing

Das Simulationsmodell von Dr.-Ing. Sebastian König wird um die in Abschnitt 5.14 und 5.15 vorgestellten Balancing-Mechanismen erweitert [111]:

- Balancing mittels getakteter MOSFET-Überbrückung einzelner Module
- Balancing mittels Hilfsenergie-Management

Im Simulationsmodell wird das Balancing so implementiert, dass abhängig von dem Balancing-Eingriff das Basis-RFB-Modul gemäß Tabelle 12 mehr oder weniger in Relation zu dem durchschnittlichen Nennstrom belastet wird. Basierend auf den Literaturwerten [28] und den Daten aus [18, 24] werden die in Tabelle 17 dargestellten Werte für die Abweichungen des Innenwiderstands und der Coulomb-Effizienz gewählt. Diese Werte decken sich mit der experimentell bestätigten Streuung (vgl. Anhang D). Im Folgenden werden 2 Szenarien simuliert:

- Best-Case-Szenario: Moderate Parameterschwankungen
- Worst-Case-Szenario: Starke Parameterschwankungen

Tabelle 17: Parameterschwankungen des Innenwiderstands und der Coulomb-Effizienz für beide Szenarien (Abweichung von dem validierten Modell aus [28])

	Best Case		Worst Case	
	ΔR	$\Delta \eta_{CE}$	ΔR	$\Delta \eta_{CE}$
Modul 1	0,0 %	0,00 %	0 %	0,0 %
Modul 2	0,5 %	0,05 %	1 %	0,1 %
Modul 3	1,0 %	0,10 %	2 %	0,2 %
Modul 4	1,5 %	0,15 %	5 %	0,5 %
Modul 5	2,0 %	0,02 %	10 %	1,0 %

Es werden 10 Vollzyklen simuliert. Die Simulation erfolgt für drei unterschiedliche Stromdichten. Der mittlere Strom von 200 A in Tabelle 18 und Tabelle 19 entspricht der bei Flow-Batterien üblichen Stromdichte von $100 \frac{mA}{cm^2}$ [21, 40, 71]. Als Gütekriterium für die Qualität des Balancings wird die nutzbare Energie nach 10 Vollzyklen im Vergleich zum Betrieb ohne Balancing ausgewertet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 18 und Tabelle 19 zusammengefasst. Die Entladekapazität des letzten Vollzyklus ohne Balancing wird als 100 % Kapazität beim entsprechenden Belastungsfall definiert. Die Prozentzahlen in Tabelle 18 und Tabelle 19 geben an, wie viel mehr Energie durch Balancing nach 10 Vollzyklen genutzt werden kann

Tabelle 18: Nutzbare Energie des Mini-HV-Strings nach 10 Zyklen; simuliert mit den Best-Case-Werten aus Tabelle 17

Best-Case-Szenario		Balancing-Methode		
String-Strom	Kapazität	Kein Balancing	Hilfsenergie-Management	MOSFET-Bypass
100 A	26,60 kWh	100 %	100,79 %	100,59 %
200 A	12,30 kWh	100 %	101,18 %	103,07 %
300 A	0,90 kWh	100 %	100,00 %	112,44 %

Tabelle 19: Nutzbare Energie des Mini-HV-Strings nach 10 Zyklen; simuliert mit den Worst-Case-Werten aus Tabelle 17

Worst-Case-Szenario				
String Strom	Kapazität	Kein Balancing	Balancing-Methode	
			Hilfsenergie-Management	MOSFET-Bypass
100 A	25,33 kWh	100 %	104,09 %	104,33 %
200 A	10,49 kWh	100 %	102,40 %	118,89 %
300 A	0,65 kWh	100 %	100,00 %	130,07 %

In Tabelle 18 und Tabelle 19 ist ein deutlicher Gewinn durch das Balancing mit MOSFET-Bypass zu erkennen. Wird ein Balancing mit Hilfsenergie durchgeführt, ist der Gewinn deutlich geringer bei hohen Strömen kaum vorhanden. Es gilt: Je höher der Strom, desto höher ist der Balancing-Bedarf. Daher ist der Balancing-Gewinn durch den MOSFET-Bypass bei großen Strömen auch größer als bei kleinen Strömen. Beim Balancing mittels Hilfsenergie ist bei hohen Strömen kein Balancing-Effekt zu erkennen, weil die Balancing-Leistung nicht ausreicht. Daraus können die Grenzen der Wirksamkeit des Balancings mit Hilfsenergie abgeleitet werden. Abbildung 47 zeigt das Ergebnis einer Simulation über 10 Zyklen für ein System mit Hilfsenergie-Management und unterschiedlichen Coulomb-Effizienzen der einzelnen Module.

Der Innenwiderstand wird in dieser Betrachtung wieder ausgeklammert, da er nur einen Offset verursacht. Es wird deutlich, dass bei kleiner Streuung der Coulomb-Effizienz (-0,5 % bis 0,4 %) die Unterschiede der Coulomb-Effizienz durch die Balancing-Methode mit Hilfsenergie ausgeglichen werden können. Größere Streuungen können nicht ausgeglichen werden, da der Bedarf an Hilfsenergie des entsprechenden Moduls kleiner ist als der Balancing-Bedarf. Die Module mit großen Abweichungen von der mittleren Coulomb-Effizienz streben daher gegen die obere respektive untere Ladezustandsgrenze.

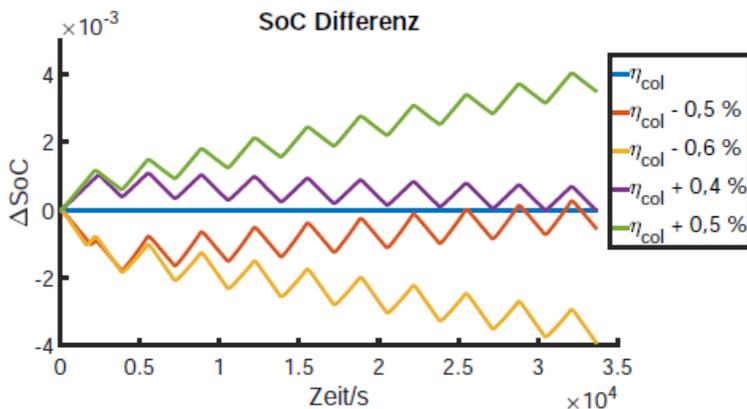


Abbildung 47: Grenzen der Wirksamkeit des Balancings mit Hilfsenergie-Management in Abhängigkeit von der Streuung der Coulomb-Effizienz

Für die Simulation wurde der in [28, 57] ermittelte Hilfsenergiebedarf für die Pumpen als Grundlage genutzt. Zusammen mit dem Pumpenwirkungsgrad und den im Modell genutzten Flussraten ergibt sich der Hilfsenergiebedarf, der für die Aufrechterhaltung des Betriebszustands notwendig ist. Die Wirksamkeit des Balancings mit Hilfsenergie ist, wie zu erwarten, auf den prozentualen Anteil des Hilfsleistungsbedarfs an der Modulleistung beschränkt. Die Effizienz des Balancings fällt bedingt durch den Stromrichtungsabhängigen Wirkungsgrad des Umrichter leicht unsymmetrisch aus.³⁰

Der Stellbereich des Balancings mit Hilfsenergie kann, wie schon erwähnt, zu Ungunsten der Gesamtsystem-Effizienz erhöht werden, indem der Hilfsleistungsbedarf "künstlich" erhöht wird. Dies kann zum Beispiel durch eine Erhöhung des Flow-Faktors oder einer Veränderung des thermischen

³⁰ Abhängig von der Stromrichtung werden bei dem in der Simulation verwendeten drei Level Topologie entweder mehr die IGBTs oder die Reversdioden verwendet.

Managements der Batterie erfolgen. Alle diese Maßnahmen zielen letztendlich darauf ab, den Bedarf an Hilfsenergie, wenn möglich, zu erhöhen (laden) oder zu verschieben (entladen).

7.2. Simulation eines gebalanceten HV-Strings aus 8 Modulen

Im Folgenden soll ein HV-String bestehend aus 8 Modulen im Dauerbetrieb, 100 Voll-Zyklen, möglichst realitätsnah simuliert werden. Das System wird einmal ohne Balancing-Maßnahmen und einmal mit Balancing-Maßnahmen simuliert. Als Balancing-Methode wird das Verfahren mit Hilfsenergie, wie es in Abschnitt 5.15 beschrieben ist, eingesetzt. Im Gegensatz zu der Simulation, die in [111] durchgeführt wird, werden hier Basisdaten der am KIT vorhandenen Redox-Flow-Batterie CS 5/15 von SCHMID verwendet und skaliert. Für das Basis-RFB-Modul wird ein ASR von $1,82 \Omega \text{ cm}^2$ verwendet und variiert, so dass sich die Innenwiderstände gemäß Tabelle 20 ergeben. Dies entspricht einer Membranfläche von 2800 cm^2 pro Zelle. Außerdem wird das Simulationsmodell um eine dynamische Durchflussregelung nach [112, 113] erweitert. Bei einem Zyklus folgt die Hilfsleistungsaufnahme dem in Abbildung 48, unten rechts, dargestellten Verlauf. Es ist ersichtlich, dass jeweils am Ende des Ladevorgangs sowie am Ende des Entladevorgangs die Hilfsleistungsaufnahme deutlich ansteigt. Dadurch wird das Balancing mit Hilfsenergie-Management gemäß Abschnitt 5.15 wirksamer. Als Basis für die Durchflussregelung werden Daten realer Pumpen verwendet. Die Kennlinien der Pumpen befinden sich im Anhang G. Für die 8 Basis-RFB-Module werden wieder die normalisierten Daten aus Anhang D und Anhang E verwendet. Cross-Over-Effekte an der Membran (vgl. Abschnitt 2.7) werden durch eine Verbindung der Tanks mittels eines dünnen Kanals berücksichtigt. Die Batterie wird wie in Abschnitt 7.1 mit konstanter Leistung betrieben, das heißt, es wird auf ein Laden mit konstanter Spannung am Ladeschluss sowie auf ein Entladen mit konstantem Strom am Entladeschluss verzichtet. Dies ist an der konstanten Leistung in den unteren rechten Grafiken der Abbildung 49

– Abbildung 56 zu erkennen. Dadurch folgt eine bessere Vergleichbarkeit der Ergebnisse mit den in Abschnitt 7.1 durchgeführten Simulationen [111].

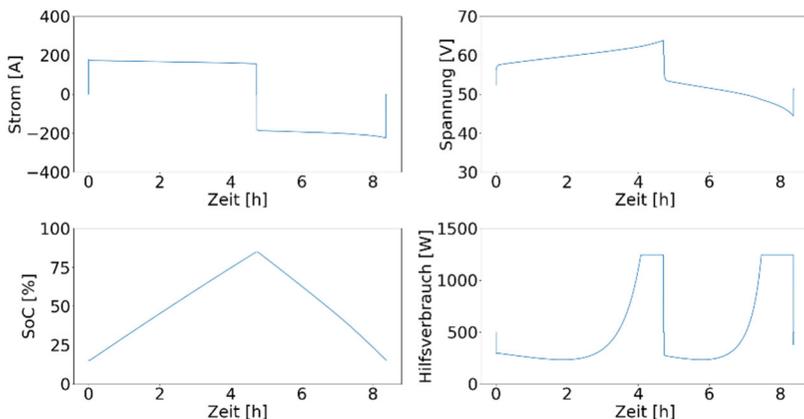


Abbildung 48: Strom, Spannung, Ladezustand und Hilfsleistungsbedarf eines Basis-RFB-Moduls

Abbildung 49 - Abbildung 56 zeigen die Ergebnisse der Simulation nach den Zyklen 1-3, 9-11, 49-51 und 98-100. In Abbildung 49 - Abbildung 52 werden die Ergebnisse ohne Balancing-Maßnahmen gezeigt, in Abbildung 53 - Abbildung 56 mit der Maßnahme eines Balancings mit Hilfsenergie-Management. In den Abbildungen steht jede Farbe für ein Basis-DC-RFB-Modul.

Tabelle 20: Parameter der Basis-RFB-Module des HV-Strings

Modul	Coulomb-Effizienz	Innenwiderstand	
		laden	entladen
1	98,53 %	23,8 mΩ	26,9 mΩ
2	98,47 %	23,5 mΩ	26,7 mΩ
3	98,02 %	26,3 mΩ	29,7 mΩ
4	98,28 %	25,2 mΩ	28,4 mΩ
5	98,97 %	25,1 mΩ	28,4 mΩ
6	98,43 %	23,1 mΩ	26,2 mΩ
7	99,19 %	24,5 mΩ	27,3 mΩ
8	98,33 %	24,5 mΩ	27,9 mΩ

Die Simulationsdaten zeigen deutlich, wie die Ladezustände der einzelnen Module ohne Balancing-Maßnahmen auseinanderlaufen. Beim Balancing mittels Hilfsenergie verlaufen die Ladezustände der einzelnen Module dagegen nahezu deckungsgleich. Das bedeutet, dass das Balancing mit Hilfsenergie ausreichend ist und die getaktete MOSFET-Überbrückung in diesem Fall nicht benötigt wird. Auf die Leistungsfähigkeit der getakteten MOSFET-Überbrückung wird in Abschnitt 7.3 eingegangen.

Simulation ohne Balancing

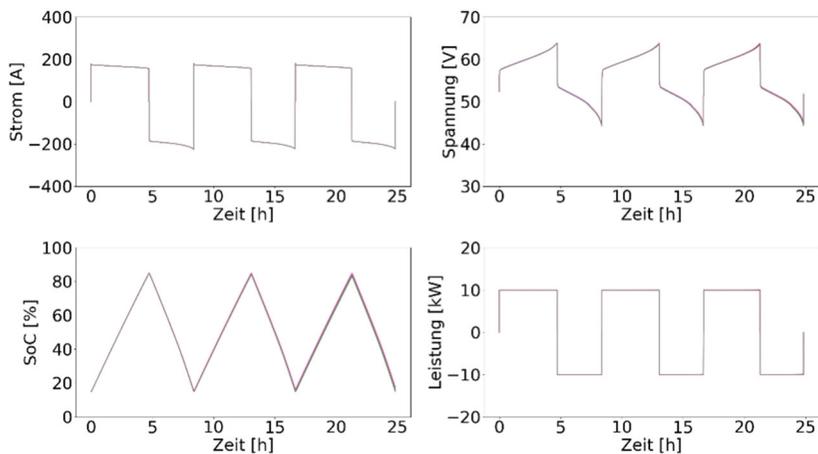


Abbildung 49: HV-String bestehend aus 8 DC-RFB-Modulen, Basisszenario ohne Balancing, Zyklen 1 - 3

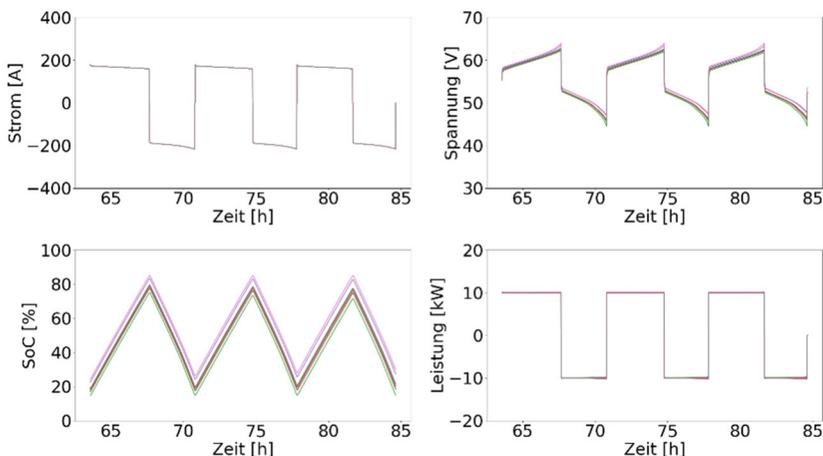


Abbildung 50: HV-String bestehend aus 8 DC-RFB-Modulen, Basisszenario ohne Balancing, Zyklen 9 - 11

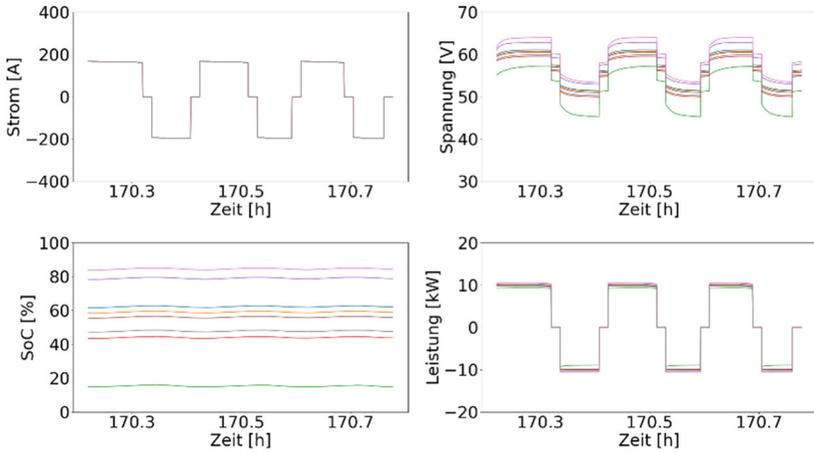


Abbildung 51: HV-String bestehend aus 8 DC-RFB-Modulen, Basisszenario ohne Balancing, Zyklen 49 - 51

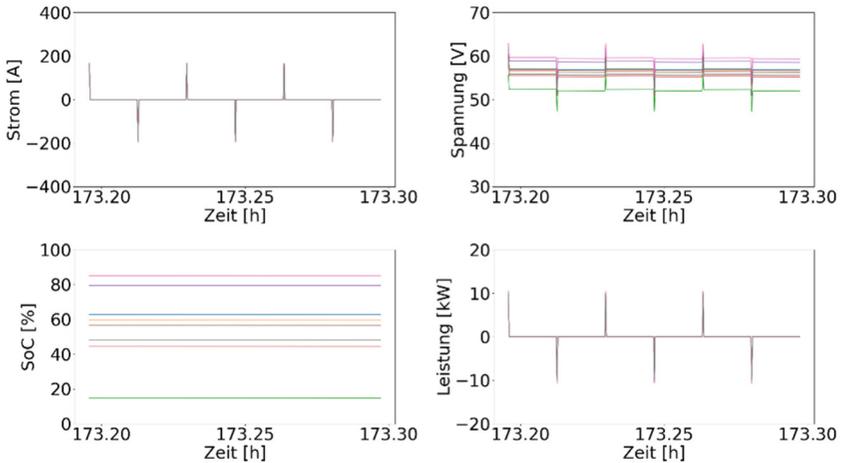


Abbildung 52: HV-String bestehend aus 8 DC-RFB-Modulen, Basisszenario ohne Balancing, Zyklen 98 – 100

Simulation: Balancing mit Hilfsenergie

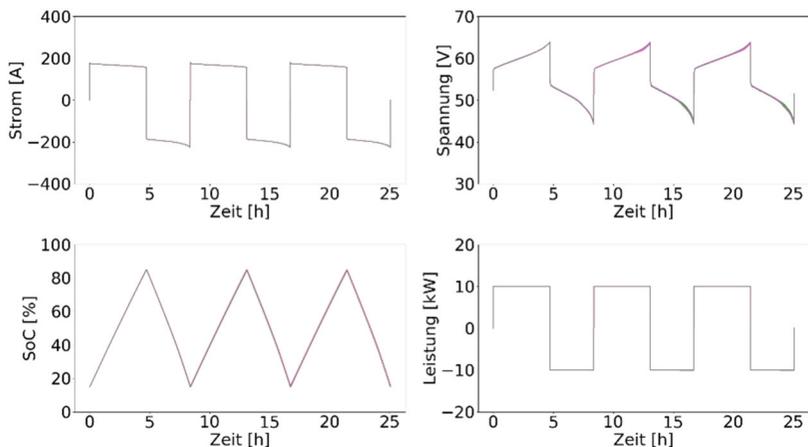


Abbildung 53: HV-String bestehend aus 8 DC-RFB-Modulen, Basisszenario mit Hilfsenergie-Balancing, Zyklen 1 - 3

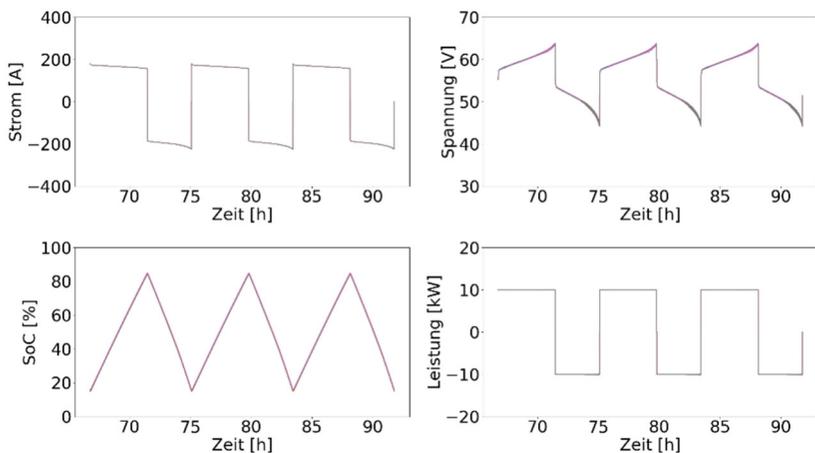


Abbildung 54: HV-String bestehend aus 8 DC-RFB-Modulen, Basisszenario mit Hilfsenergie-Balancing, Zyklen 9 - 11

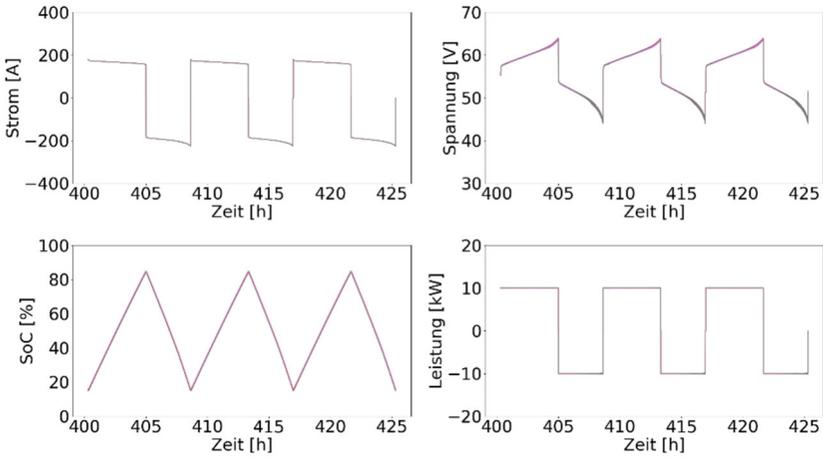


Abbildung 55: HV-String bestehend aus 8 DC-RFB-Modulen, Basisszenario mit Hilfsenergie-Balancing, Zyklen 49 - 51

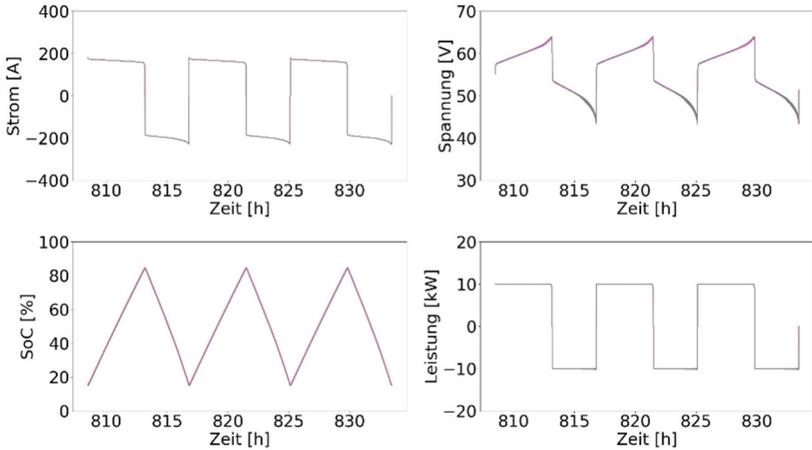


Abbildung 56: HV-String bestehend aus 8 DC-RFB-Modulen, Basisszenario mit Hilfsenergie-Balancing, Zyklen 98 - 100

7.3. Angleichen unterschiedlicher SoC- Ausgangszustände mit Hilfe von Balancing-Maßnahmen

Im Folgenden wird untersucht wie effizient unterschiedliche SoC-Ausgangszustände innerhalb eines HV-Strings mit Hilfe von den ausgewählten Balancing-Maßnahmen angeglichen werden können. Die Start-SoCs für die Simulation sind in Tabelle 21 aufgeführt. Des Weiteren gilt, dass die String-Leistung während des Balancings aufrechterhalten werden soll, also der String mit Nomineller Leistung geladen bzw. entladen wird, was durch die gute Überlastbarkeit im mittleren Ladezustandsbereich der Redox-Flow-Batterie gut realisierbar ist, und kein Modulgrenzwert verletzt.

Tabelle 21: Start-SoC der verschiedenen Module

Modul	1	2	3	4	5	6	7	8
SoC	68%	54%	59%	70%	77%	67%	20%	40%

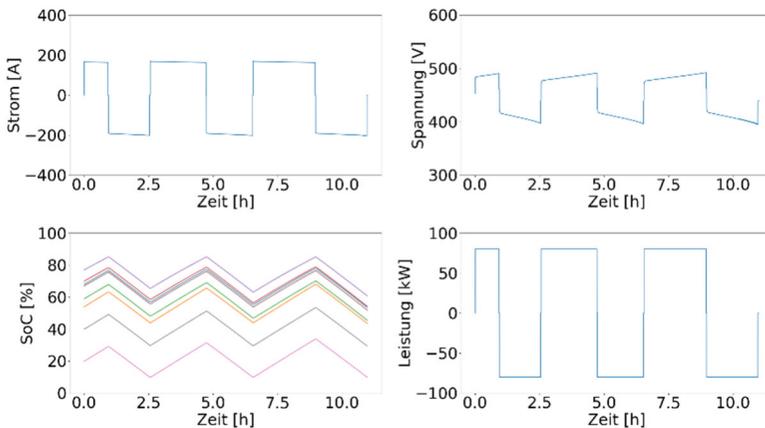


Abbildung 57: Angleichen stark abweichender SoCs mit Hilfsenergie-Balancing, Zyklen 1 – 3

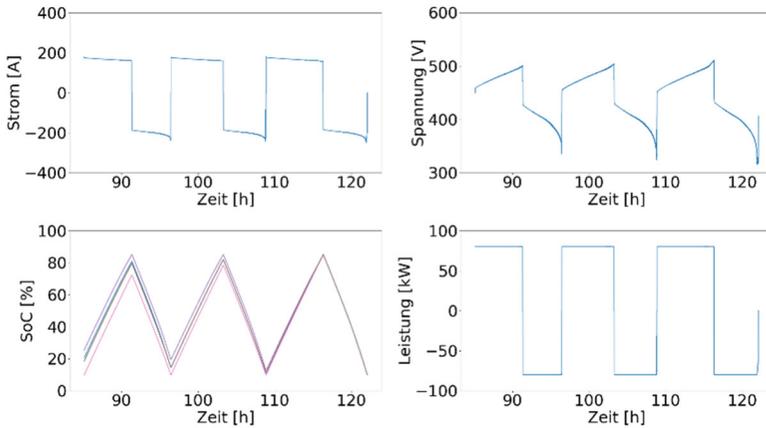


Abbildung 58: Angleichen stark abweichender SoCs mit Hilfsenergie-Balancing, Zyklen 14 - 16

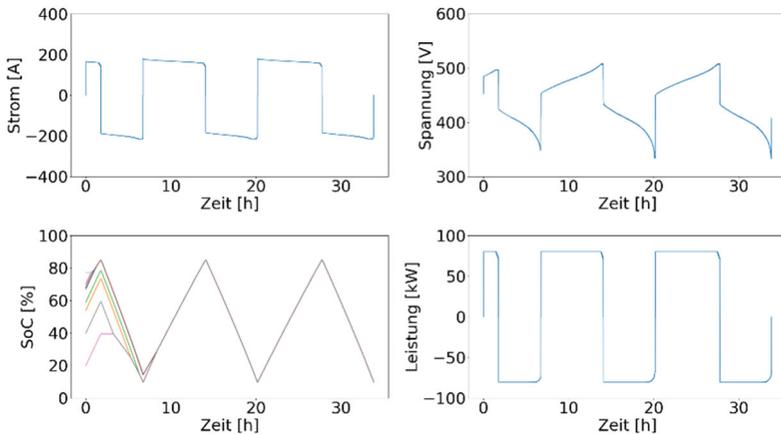


Abbildung 59: Angleichen stark abweichender SoCs mit MOSFET-Bypass, Zyklen 1 - 3

Die Simulation zeigt, dass beim Balancing mittels getakteter MOSFET-Überbrückung der Angleich bereits beim zweiten Ladezyklus vollständig erfolgt ist. Beim Balancing mittels Hilfsenergie-Management werden dafür 16 Ladezyklen benötigt. Nimmt man die benötigte Zeit für das Angleichen der

Ladezustände als Gütekriterium, erkennt man, dass das Balancing-Verfahren der getakteten MOSFET-Überbrückung deutlich effizienter ist.

Das schnelle Angleichen ist besonders hilfreich, wenn beispielsweise ein Modul wegen einer Wartung oder eines Fehlers zeitweise nicht an dem Stringbetrieb teilgenommen hat oder wenn es im Teillastbetrieb effizienter ist einen Teil der Module still zu legen.

7.4. Einordnung der Ergebnisse

Tabelle 22 zeigt die Entladekapazität des oben simulierten HV-Strings nach dem 1., 10., 20., 30., 40. und 50. Zyklus. Es ist klar zu erkennen, dass der HV-String ohne Balancing-Maßnahmen technisch nicht sinnvoll zu verwenden ist. Durch den Einsatz des Hilfsenergie-Balancings in Kombination mit der dynamischen Drehzahlregelung der Pumpen konnte erreicht werden, dass der HV-String praktisch keine Kapazitätseinbußen zeigt. Dies ist in Tabelle 22 und Abbildung 49 - Abbildung 56 gut zu erkennen.

Tabelle 22: Entladekapazität des HV-Strings mit und ohne Balancing

Nutzbare Entladekapazität	Zyklus					
	1.	10.	20.	30.	40.	50.
ohne Balancing in kWh	290,94	235,06	129,03	44,43	14,23	4,48
mit Hilfsenergie- Balancing in kWh	290,94	289,86	289,81	289,74	289,70	289,61

Auch wenn das Balancing-Verfahren der getakteten MOSFET-Überbrückung nach Abschnitt 5.14 eigentlich nicht zwingend erforderlich ist, um die Entladekapazität zu maximieren, ist die Implementierung für den Fall einer größeren SOC-Abweichung dennoch sinnvoll. Zu diesen größeren SoC-Abweichungen kann es unter besonderen Betriebsbedingungen kommen. Wird ein String im Teillastbereich betrieben, kann es energetisch sinnvoll sein, nicht alle Basis-RFB-Module eines Strings zu betreiben. Dies führt allerdings zu einer starken SoC-Abweichung innerhalb des Strings. Wird der String anschließend wieder im Volllastbereich betrieben, müssen die SoCs wieder

angeglichen werden. Mit dem MOSFET-Bypass-Verfahren können die SoC-Abweichungen, wie im vorigen Abschnitt gezeigt wird, deutlich schneller wieder angeglichen werden, als es mit dem Hilfsenergie-Balancing möglich ist.

- Das Balancing mittels getakteter MOSFET-Überbrückung benötigt im Beispiel oben 6 Stunden für das Angleichen der SoCs.
- Das Balancing mittels Hilfsenergie-Management benötigt im Beispiel oben 70 Stunden für das Angleichen der SoCs.

Die benötigte Zeit liegt etwa um den Faktor 11 auseinander.

Darüber hinaus hat die Integration beider Verfahren den Vorteil, dass das Balancing mittels Hilfsenergie-Management zusätzlich eine geringfügige Effizienzsteigerung mit sich bringt [94] und die getaktete MOSFET-Überbrückung die Redundanz des Systems und damit die Systemverfügbarkeit erhöht.

Daher ist die Integration von beiden Verfahren in einen Hochvolt-String sinnvoll und empfehlenswert.

8. Zusammenfassung und Ausblick

Der zunehmende Ausbau der erneuerbaren Energien führt zu neuen technologischen Herausforderungen und ökonomischen Problemen wie beispielsweise Preis-Exzessen an der Strombörse.¹ Ein Grund dafür ist, dass Verbrauch und Erzeugung elektrischer Energie voneinander entkoppelt sind. Es besteht daher seitens der Stromwirtschaft ein dringender Bedarf und ein hohes Interesse an Großenergiespeichern. Auch unter ökologischen Gesichtspunkten sind Energiespeicher notwendig, um die Klimaziele zu erreichen. Regulatorische Hemmnisse und die Kosten von Speichersystemen verhindern allerdings aktuell einen schnellen Ausbau von Energiespeichern.

Die Redox-Flow-Batterie-Technologie bietet sich auf Grund ihrer Eigenschaften prinzipiell für stationäre Speichersysteme an. Im Rahmen dieser Arbeit werden bekannte Topologien der RFB-Technologie untersucht und weiterentwickelt. Ein spezielles Augenmerk wird hierbei auf Hochvolt-Redox-Flow-Batterien gelegt.

Es wird eine neue Topologie, ein HV-String bestehend aus Basis-RFB-Modulen, für den Einsatz in Großspeichersystemen entwickelt. Außerdem wird gezeigt, dass unerwünschte Effekte bedingt durch unterschiedliche Coulomb-Effizienzen und / oder Innenwiderstände mittels Leistungselektronik eliminiert werden können. Somit kann auf hydraulische Ausgleichsmaßnahmen verzichtet werden.

Mit der vorgeschlagenen Topologie, einer Reihenschaltung aus einzelnen NV-Basis-RFB-Modulen, ist ein Hochvoltsystem leicht zu realisieren. Zusätzlich wird der Hochvolt-Batterie-String mit zwei Balancing-Maßnahmen ausgestattet. Durch die vorgeschlagenen Balancing-Maßnahmen kann die

¹ siehe Daten der Europäischen Strombörse (<https://www.eex.com/de/>)

Ausnutzung des Elektrolyts der einzelnen Subsysteme im Vergleich zu einem ungebalancierten System um 98 % erhöht werden (vgl. Tabelle 22).

Durch die Möglichkeit des Überbrückens eines Moduls (Balancing durch getaktete MOSFET-Überbrückung) wird die Systemverfügbarkeit im Fehlerfall erhöht. Die Möglichkeit, einzelne Module temporär aus dem HV-String herauszuschalten und zu überbrücken, eröffnet neue Möglichkeiten im Bereich der Betriebsführung. So können beispielsweise einzelne Module gewartet, ausgetauscht oder Regenerationszyklen durchgeföhrt werden, ohne dass der gesamte Energiespeicher außer Betrieb gesetzt werden muss.

Durch die Verwendung von, im Verhältnis zur Systemleistung kleinen, standardisierten Basis-RFB-Modulen lassen sich Kostenvorteile durch Stückzahleffekte realisieren. Darüber hinaus wird der Planungs- und Installationsaufwand für Großspeichersysteme reduziert, da sich das System aus Standard-Komponenten zusammensetzt und vor Ort nur noch die elektrische und keine hydraulische Installation vorgenommen werden muss.

Aspekte zur Weiterentwicklung

Auf Basis der in dieser Arbeit entwickelten und vorgestellten Methoden eines HV-Strings ergeben sich Ansatzpunkte für weitere Betrachtungen und Untersuchungen. Im Folgenden sollen mögliche weitere Entwicklungsstränge skizziert werden.

Bypass-Schaltung mit MOSFETs

Um das vorgeschlagene Balancing mittels MOSFET-Überbrückung zu realisieren, ist es von entscheidender Bedeutung, dass die Leistungselektronik an das Batteriemodul und den Systemumrichter angepasst ist. Punkte, die dabei berücksichtigt werden müssen, sind unter anderem die Kommutierung, die Schaltfrequenz, die Regelungstechnik die Schaltverluste und die Verluste durch den R_{on} der MOSFETs.

Balancing mit Hilfsenergie

Für weitere theoretische und praktische Untersuchungen zur Optimierung des Balancings mittels Hilfsenergie ist ein genaueres Modell der

aufgenommenen Hilfsleistung über reale Zyklen notwendig. Das Modell sollte unter anderem auch Faktoren wie beispielsweise die Temperatur oder die Alterung des Elektrolyts berücksichtigen. Es kann bewusst mehr Hilfsleistung verbraucht werden, um die Wirksamkeit des Balancings zu erhöhen, auch wenn dies die Energieeffizienz reduziert. Solche Mechanismen und Zusammenhänge werden in der vorliegenden Arbeit als möglich angedacht, aber nicht weiter vertieft.

Entwicklung eines effizienten Balancing-Algorithmus

Im Rahmen der Möglichkeiten am KIT war es nicht möglich, einen HV-String aus Basis-RFB-Modulen aufzubauen. Dass das Konzept prinzipiell funktioniert, konnte jedoch auf Basis von Messungen an einzelnen Modulen und durch Simulationen gezeigt werden. Unabhängig davon ist eine Verifikation der Ergebnisse an einem echten System notwendig. Eine Optimierung der Algorithmen für ein möglichst effizientes und an die Anwendung angepasstes Balancing kann nur mit realen Daten der Hardware und unter Berücksichtigung der realen Einsatzbedingungen des Speichersystems untersucht werden.

Quantifizierung des Kostenvorteils durch Balancing

Das Balancing reduziert den reversiblen Kapazitätsverlust des Strings durch ungleiche SoCs in den einzelnen Modulen. Eine genaue Bilanzierung der Kostenreduktion durch das Balancing unter Berücksichtigung der zusätzlichen Hardwarekosten ist ausstehend. Eine Betrachtung der spezifischen Levelized Cost of Storage (LCOS) [114] der unterschiedlichen Systemtopologien scheint der geeignete Weg für eine derartige Betrachtung.

Verfeinerung des Simulationsmodells

Für weitere Betrachtungen wäre es sinnvoll, das Kapazitäts-Fading durch Oxidation mit Luftsauerstoff und durch andere Alterungseffekte in das Simulationsmodell zu integrieren. Die Alterungseffekte treten bei jeder Anlagen-Topologie auf. Je nach Anlagen-Topologie sind die Auswirkungen und der Umgang damit unterschiedlich. Aus diesem Grund sollten Erkenntnisse aus Alterungsuntersuchungen und Alterungsmechanismen [52] in die Modellbildung miteinbezogen werden. Bei Bedarf können somit Maßnahmen

zur Kapazitätserhaltung entwickelt und durchgeführt werden. Mit einem Simulationsmodell, das Alterung miteinbezieht, können Business-Cases und die resultierenden Levelized Cost of Storage (LCOS)² errechnet werden.

Darüber hinaus wäre eine exaktere Simulation der Pumpenkennlinien und des Einflusses der Elektrolyttemperatur sinnvoll.

Fehleranfälligkeit

Die Bypass-Schaltung, wie sie für das MOSFET-Balancing vorgeschlagen wird, kann genutzt werden, um ein Modul im Fehlerfall zu überbrücken und damit die Verfügbarkeit der gesamten Anlage zu erhöhen. Es ist möglich, mehr Module als zwingend notwendig in einen String zu integrieren. Hierdurch kann eine zusätzliche Redundanz geschaffen werden. Die zusätzlichen Module können aber auch zur Kapazitätserweiterung oder zur Effizienzsteigerung in SoC-Randbereichen verwendet werden. Eine genaue Analyse der Effekte auf die Anlagen-MTBF (Mean Time Between Failure) ist ausstehend. Basierend auf [115] ist von einem positiven Effekt auszugehen.

SoC-Schätzer und Vorhersage-Modell

Die Bestimmung des Ladezustands mittels der OCV-Messung gibt immer nur den aktuellen Ladezustand an. Für eine optimale Betriebsführung des Energiespeichers wäre es aber auch wichtig zu wissen, wie sich der Ladezustand entwickeln wird. Dazu wäre ein prädiktiver Ladezustand-Schätzer notwendig. Mittels solch eines Ladezustand-Schätzers kann das Balancing optimal gesteuert werden. So ist zum Beispiel das Balancing mittels Hilfsenergie in den SoC-Randbereichen am effizientesten, während der MOSFET-Bypass im mittleren-SoC-Bereich am wenigsten Verluste verursacht.

² LCOS ist ein gängiges Maß, um die Kosten für das Speichern einer kWh zu quantifizieren.

Qualität der Ausgangsmaterialien und Fertigungstoleranzen

In der vorliegenden Arbeit wird auf die Auswirkungen schwankender Qualität der Ausgangsmaterialien als eine Ursache für die unterschiedlichen Coulomb-Effizienzen und des Innenwiderstands hingewiesen.

Durch die in dieser Arbeit entwickelten Methoden des Balancings ist es möglich, die Unterschiede in der Homogenität der Ausgangsmaterialien auszugleichen. Da die Kosten von Großspeichersystemen für eine weitere Durchdringung des Marktes ein wesentlicher Faktor sind, wäre es interessant zu untersuchen, ob es nicht sinnvoller wäre, grobtolerierte und damit kostengünstigere Ausgangsmaterialien einzusetzen als engtoleriertere und somit teurere.

Anhang A

In Abbildung 60 ist der Ladevorgang bzw. in umgekehrter Richtung der Entladevorgang der beiden Zellhälften graphisch beschrieben. Es ist erkennbar, wie die Elektrodenoberfläche als Reaktionsfläche genutzt wird, es sich also um eine Oberflächenreaktion handelt [51].

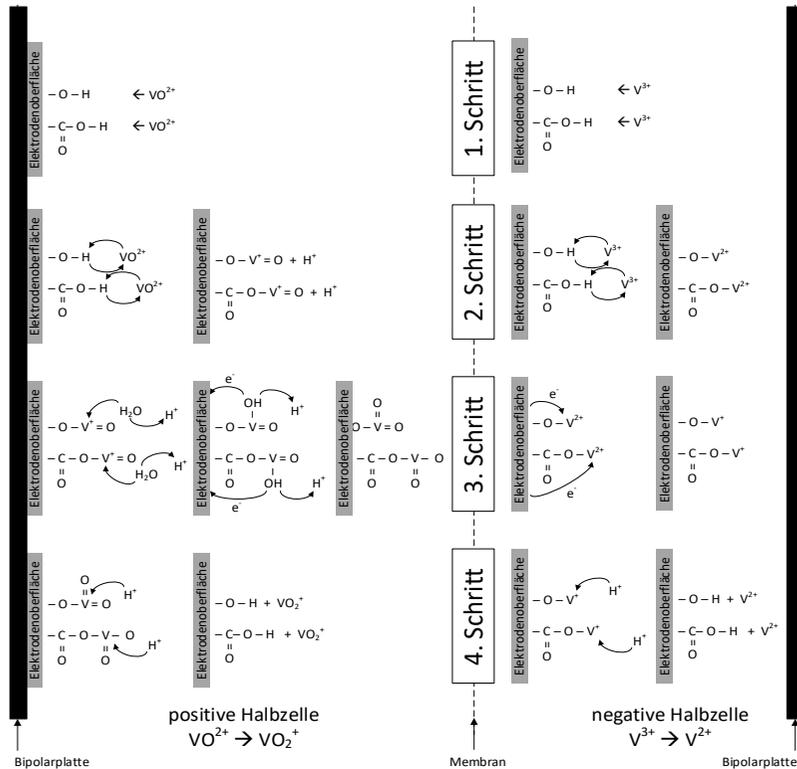


Abbildung 60: Ladereaktion in vier Schritten, vgl. [51]

Anhang B

Abbildung 61 zeigt den Zellaufbau (obere Hälfte) am Beispiel der Laborzelle der Firma Volterion. Die gesamte Zelle hat eine Dicke von etwa 1 cm, die Breite beträgt 12 cm.

Die Bipolarplatte, die Elektrode und die Membran sind nach rechts verschoben dargestellt. Außerdem sieht man die beiden Zellrahmen mit der integrierten Elektrolytversorgung. Die Bohrungen rechts und links stellen die stackinternen Versorgungskanäle für den Anolyt und den Katholyt dar und verbinden die externe Elektrolytversorgung mit den Ausströmkanälen der Zellen. Der untere Teil der Zelle (hier nicht dargestellt) sieht analog aus und enthält die Anströmkanäle der Zellen. Die Zellen werden von unten nach oben durchströmt.

Zur Montage der Zelle bzw. des Stacks werden die Rahmen gestapelt und verschraubt.



Abbildung 61: Aufbau einer Redox-Flow-Zelle

Anhang C

Schaltschwellen für das Balancing: Die Batteriespannung hängt, wie in Abbildung 3 gezeigt, direkt vom Ladezustand, dem SoC, ab. Dies gilt insbesondere für hohe oder niedrige Ladezustände. Allgemein bedeutet das, dass in einem String mit hoher Wahrscheinlichkeit kein Modul genau den Mittelwert des SoC oder des Innenwiderstands besitzen wird. Ein 100% exaktes Einregeln aller Module auf den gleichen SoC ist technisch nicht zwingend erforderlich. Um ein Oszillieren der Balancing-Zustände gemäß Tabelle 12 zu vermeiden, ist es sinnvoll, das Balancing mit einer Schalthysterese zu versehen:

ϑ_{pos} Schaltschwelle für positives Balancen

ϑ_{neg} Schaltschwelle für negatives Balancen

Die für die Balancing-Methode zu wählenden Schaltschwellen sind an die Steilheit der Kurve aus Abbildung 3 und die Wirksamkeit des eingesetzten Balancing-Verfahrens anzupassen. Die Hysterese sollte so klein wie möglich gewählt werden, um möglichst wenig zusätzlichen Elektrolyt einsetzen zu müssen.

$$\left(1 - \frac{SoC_{Modul}}{SoC_{av}}\right) \geq \vartheta_{pos} \longrightarrow \text{positives Balancen} \quad (28)$$

$$\left(1 - \frac{SoC_{Modul}}{SoC_{av}}\right) \leq \vartheta_{neg} \longrightarrow \text{negatives Balancen} \quad (29)$$

Technisch lässt sich dies einfach mit einem Moving- Average-Filter und einer Hysterese realisieren.

Anhang D

Acht baugleiche Stacks der Firma Enerox wurden im Labor der Firma Voith zur Bestimmung ihrer Innenwiderstände mittels Polarisationskurven vermessen. Dabei wird der Stack bei SoC = 50 % mit verschiedenen Strömen kurz geladen und wieder entladen und die auftretende Stack-Spannung gemessen. Die Dauer eines Lade- bzw. Entladepulses ist dabei so kurz gewählt, dass es zu keinem wesentlichen Energieeintrag in den Speicher bzw. Energieaustag aus dem Speicher kommt. Das Testschema ist in Abbildung 62 dargestellt. Während des Tests werden alle Stacks aus der gleichen Elektrolytquelle versorgt.

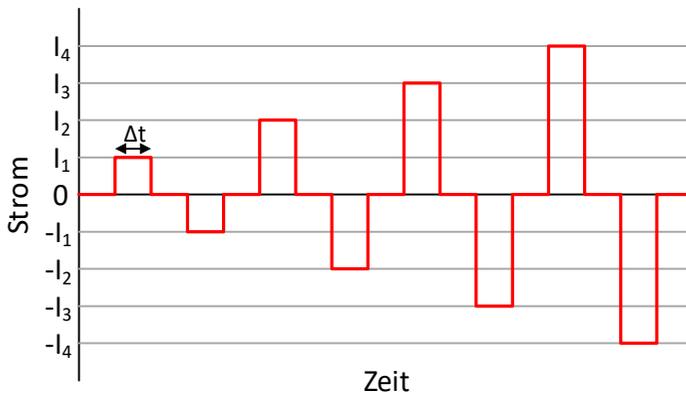


Abbildung 62: Strompulse zur Ermittlung des Innenwiderstands, der maximale Strompuls sollte dem Nennstrom der Batterie entsprechen.

Aus der Spannungsdifferenz (Stack-Spannung – Leerlaufspannung) und dem Strom wird der Innenwiderstand beim entsprechenden Lastfall mittels des ohmschen Gesetzes berechnet. Aus den Messwerten wird der Mittelwert gebildet und anschließend mit Gleichung (30) normalisiert.

$$R_{i(\text{normalisiert})} = \frac{R_i}{R_{i \text{ Mittelwert}}} \quad (30)$$

Tabelle 23 zeigt darüber hinaus, dass selbst bei Stacks aus der gleichen Materialcharge Unterschiede des Innenwiderstands auftreten. Temperaturschwankungen verstärken den Effekt.

Tabelle 23: Normalisierter Innenwiderstand acht baugleicher Stacks bei verschiedenen Temperaturen, spaltenweise normalisiert

Stack	15°C		25°C		28°C	
	laden	entladen	laden	entladen	laden	entladen
Stack 1	99,4%	99,6%	99,5%	99,3%	97,3%	97,1%
Stack 2	93,3%	93,9%	94,7%	95,6%	96,0%	96,6%
Stack 3	106,8%	107,3%	107,4%	108,4%	107,5%	107,1%
Stack 4	98,7%	98,8%	100,4%	100,0%	102,7%	102,7%
Stack 5	103,2%	103,7%	102,6%	102,9%	102,3%	102,7%
Stack 6	94,3%	94,4%	94,4%	94,0%	94,2%	94,6%
Stack 7	106,2%	104,5%	103,2%	101,4%	99,9%	98,5%
Stack 8	98,1%	97,8%	97,9%	98,4%	100,1%	100,7%

Anhang E

Die Coulomb-Effizienz einer Redox-Flow-Batterie ist nur mittels Vollzyklen zu bestimmen. Dabei werden die der Batterie zugeführten Amperestunden ins Verhältnis zu den entnommenen Amperestunden gesetzt. In den durchgeführten Experimenten zeigt sich eine Abhängigkeit der Coulomb-Effizienz von der Lade- bzw. Entladeleistung.

Die Coulomb-Effizienzen von den bei Nennleistung durchgeführten Tests liegen abhängig von dem Ausnutzungsgrad des Elektrolyts zwischen 97,61 % und 99,64 %. Bei den mit Nennleistung durchgeführten Tests und einer SoC-Ausnutzung von 70 % (15 % bis 85 %) wird eine Coulomb-Effizienz von 98,5 % erreicht. Für die String-Simulationen werden die in Tabelle 24 gezeigten Werte gewählt, vgl. [24].

Tabelle 24: Gewählte Coulomb-Effizienzen für die durchgeführten Simulationen

Stack	Coulomb-Effizienzen
Modul 1	98,53 %
Modul 2	98,47 %
Modul 3	98,02 %
Modul 4	98,28 %
Modul 5	98,97 %
Modul 6	98,43 %
Modul 7	99,19 %
Modul 8	98,33 %
Mittelwert	98.53 %

Anhang F

Um das grundlegende Verhalten eines MOSFET basierenden Balancers zu testen und die Funktion nachzuweisen, wurden im Rahmen von zwei Masterarbeiten [110, 116] Voruntersuchungen und Messungen durchgeführt. In [110] wurde die in Abbildung 64 gezeigte Hardware entwickelt und getestet.

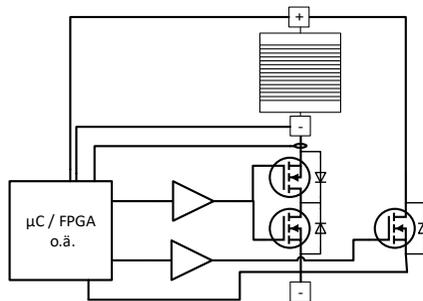


Abbildung 63: Blockschaltbild der antiseriellen MOSFET-Schaltung zum Balancieren

Da am KIT kein HV-String zum Testen zur Verfügung steht, wurden die Tests an einer Reihenschaltung aus 4 Bleibatterien ($U_{\text{Batterie}} = 12,4\text{V}$) durchgeführt. Die Test-Hardware wurde so entwickelt, wie sie für einen HV-String bestehend aus Basis-RFB-Modulen notwendig wäre, allerdings mit einer geringeren Strombelastbarkeit sowie einem an den Test mit vier Bleibatterien angepassten Isolationskonzept. Wie in Abbildung 65 an der grünen Kurve gut sichtbar ist, bricht die String-Spannung um die Spannung der überbrückten Batterie (simulierter Balancing-Eingriff) ein und baut sich dann sofort wieder auf. Je nach Duty-Cycle liegt der Spannungseinbruch im μs Bereich. Dieser Spannungseinbruch kann zwar von der Messtechnik des angeschlossenen Umrichters erfasst werden, führt aber nicht zu einem Regeleingriff des Umrichters. Diese Annahme basiert auf der typischen Taktgeschwindigkeit

von IGBT-Modulen, wie sie am DC-Terminal eines Umrichters eingesetzt werden. Die Taktfrequenz liegt hier meist in einem Bereich von unter 10 kHz [110].



Abbildung 64: MOSFET-Balancing-Testschaltung aus [110]

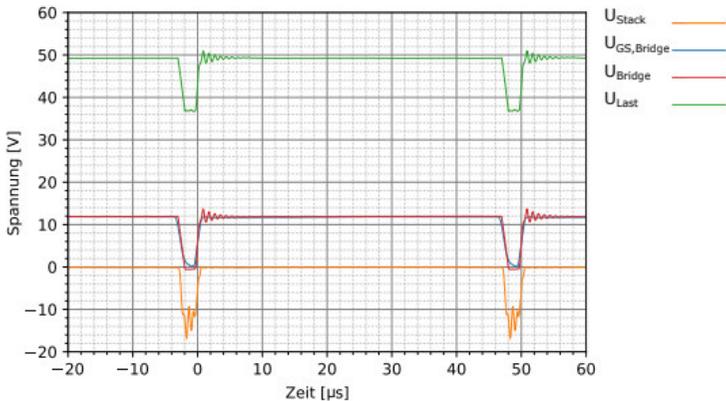


Abbildung 65: Kurzzeitiges Überbrücken einer von vier Bleibatterien in einer Reihenschaltung, gut sichtbar ist der kurze Spannungseinbruch der String-Spannung (grün) beim Überbrücken einer Batterie [110].

Anhang G

Der Durchfluss einer 350 W magnetgekoppelten DC-Pumpe ist hinsichtlich ihrer Leistungsaufnahme und dem zugehörigen Durchfluss in einer Redox-Flow-Batterie mit 30°C warmem Elektrolyt vermessen worden. Der maximale Durchfluss lag bei etwa 60 Liter pro Minute, dabei hat die Pumpe etwa 550 – 600 mbar Druck erzeugt.

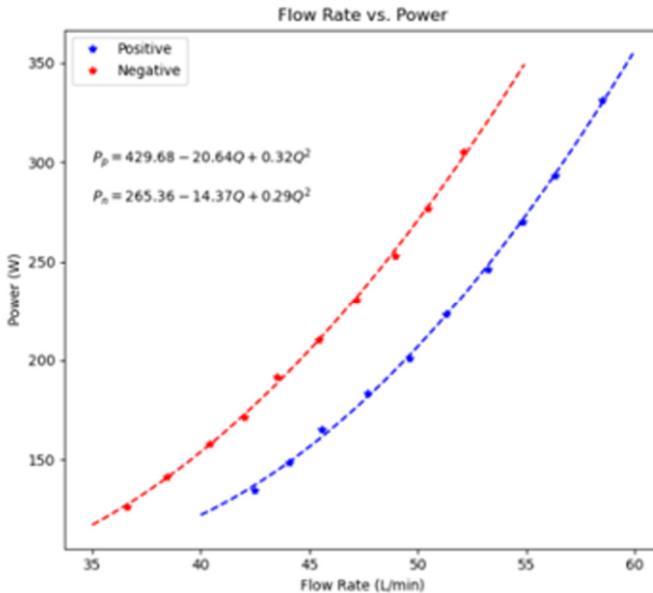


Abbildung 66: Leistungsaufnahme einer magnetgekoppelten DC-Pumpe für einen RFB-Stack als Funktion der Drehzahl

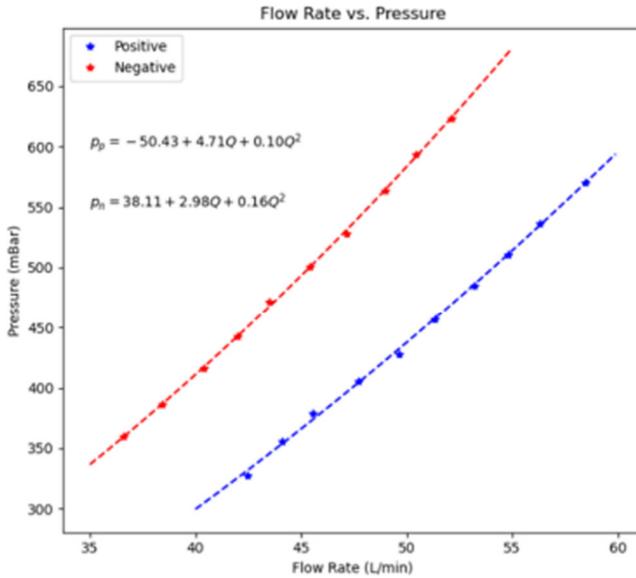


Abbildung 67: Druckdifferenz eines RFB-Stacks als Funktion der Drehzahl
 Vorträge auf Konferenzen und betreute Abschlussarbeiten

Vorträge auf Konferenzen und betreute Abschlussarbeiten

Vorträge auf Konferenzen

IFBF - International Flow Battery Forum 2016 in Karlsruhe

Comparison of a high and low voltage inverter system designs used to connect Flow-Batteries to the grid

Energy Storage 2018 in Düsseldorf

Passive components limit the cost reduction of conventionally designed vanadium Redox-Flow-Batteries

IFBF - International Flow Battery Forum 2018 in Lausanne

Control system for Flow-Batteries

Let it Flow 2018 in Frankfurt

Intelligentes Steuerungslayout vereinfacht Betriebsführung

IFBF - International Flow Battery Forum 2019 in Lyon

Optimized auxiliary supply increases the efficiency and flexibility without additional costs

FSTORE 2020 in Passau

Hochvolt Redox-Flow Batterie

IFBF - International Flow Battery Forum 2021, online event

Teilnahme an der Podiumsdiskussion: How to choose a flow battery.

Betreute Abschlussarbeiten während der Tätigkeit am KIT

Während meiner Tätigkeit am KIT sind drei Masterarbeiten [61, 110, 116] und vier Bachelorarbeiten [111] entstanden. Diese sind teilweise in die vorliegende Arbeit eingeflossen und im Literaturverzeichnis erwähnt. Weitere Arbeiten wurden davor und danach betreut.

Literaturverzeichnis

- [1] W. Leonhard, *Energiespeicher in Stromversorgungssystemen mit hohem Anteil erneuerbarer Energieträger: Bedeutung, Stand der Technik, Handlungsbedarf*. VDE Studie. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.vde.com/de/etg/publikationen/studien/studieenergiespeicher>
- [2] S. Seibert: *Bund-/Länder-Einigung zum Kohleausstieg*. Berlin, 2020.
- [3] H. Nam, „Frequent fire raising concerns over safety of solar energy“, *The Korea Times*, 18. Dez. 2018, 2018. [Online]. Verfügbar unter: http://www.koreatimes.co.kr/www/tech/2018/12/133_260560.html. Zugriff am: 23. Januar 2021.
- [4] J. Spector, „The Arizona Battery Explosion Is Changing Conventional Wisdom on Safety“, 10. Okt. 2019. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.greentechmedia.com/articles/read/arizona-battery-explosion-conventional-wisdom-safety>. Zugriff am: 23. Januar 2021.
- [5] Dr. Cyril Stephanos, „»Sektorkopplung« – Optionen für die nächste Phase der Energiewende“, acatech; Leopoldina; Akademienunion, *Energiesysteme der Zukunft*, 2017. Zugriff am: 3. Juli 2021.
- [6] P. Gerbert *et al.*, „Klimapfade für Deutschland“, Bundesverband der Deutschen Industrie e. V., 2018. [Online]. Verfügbar unter: <http://www.bdi.eu/publikation/news/klimapfade-fuer-deutschland>. Zugriff am: 3. Juli 2021.
- [7] Deutsche Energie-Agentur, „Leitstudie Integrierte Energiewende“. [Online]. Verfügbar unter: <http://www.dena.de/de/integrierte-energiewende>.
- [8] C. Stephanos, „Expertise bündeln, Politik gestalten –Energiewende jetzt!: Essenz der drei Grundsatzstudien zur Machbarkeit der Energiewende bis 2050 in Deutschland“, Berlin, 2019. [Online]. Verfügbar unter: [167](https://www.dena.de/fileadmin/dena/Dokumente/Themen_und_Projekte/Energiesysteme/dena-</div><div data-bbox=)

-
- Leitstudie/Expertise_buendeln_Studienvergleich.pdf. Zugriff am: 23. Januar 2021.
- [9] K.-M. Rippel, „Netzentwicklungsplan Strom 2030: Version 2019“. Zweiter Entwurf der Übertragungs Netzbetreiber, 2019. [Online]. Verfügbar unter: https://www.netzentwicklungsplan.de/sites/default/files/paragraphs-files/NEP_2030_V2019_2_Entwurf_Teil1.pdf. Zugriff am: 23. Januar 2021.
- [10] W. Kangro, „Verfahren zur Speicherung von elektrischer Energie,“ Deutschland, Mai 28, 1954.
- [11] W. Kangro, *Zur Frage der Speicherung von elektrischer Energie in Flüssigkeiten* (Zugriff am: 8. Februar 2021).
- [12] N. H. Hagedorn, „NASA Redox Storage System Development Project: Final Report“, Lewis Research Center, Okt. 1984. [Online]. Verfügbar unter: <https://ntrs.nasa.gov/api/citations/19850004157/downloads/19850004157.pdf>. Zugriff am: 8. Februar 2021.
- [13] M. Rychcik und M. Skyllas-Kazacos, „Characteristics of a new all-vanadium redox flow battery“, *Journal of Power Sources*, Jg. 22, Nr. 1, S. 59–67, 1988, doi: 10.1016/0378-7753(88)80005-3.
- [14] DATENBLATT, „sgl carbon, SIGRACELL® bipolar plate: Graphite composite materials for bipolar plates“. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.sglcarbon.com/pdf/SGL-Datasheet-SIGRACELL-Bipolar-Plates-EN.pdf>. Zugriff am: 8. Februar 2021.
- [15] DATENBLATT, „Eisenhuth gmbH, Compound BPP-Material: PPG86“. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.eisenhuth.de/wp-content/uploads/2017/04/PPG86.pdf>. Zugriff am: 8. Februar 2021.
- [16] B. Çağlar, „Carbon and graphite components for flow batteries: Current Status, trends and prospects“. Karlsruhe, 2018.
- [17] T. Seipp, *Untersuchung der Stromdichteverteilung in Redox-Flow-Batterien*. Dissertation. Oberhausen: Verlag Karl Maria Laufen, 2016.
- [18] B. Çağlar, "ASR Streuung über verschiedene Fertigungslose.", Email, 2020.

-
- [19] X. L. Zhou, Y. K. Zeng, X. B. Zhu, L. Wei und T. S. Zhao, „A high-performance dual-scale porous electrode for vanadium redox flow batteries“, *Journal of Power Sources*, Jg. 325, S. 329–336, 2016, doi: 10.1016/j.jpowsour.2016.06.048.
- [20] A. M. Pezeshki, J. T. Clement, G. M. Veith, T. A. Zawodzinski und M. M. Mench, „High performance electrodes in vanadium redox flow batteries through oxygen-enriched thermal activation“, *Journal of Power Sources*, Jg. 294, S. 333–338, 2015, doi: 10.1016/j.jpowsour.2015.05.118.
- [21] T. J. Rabbow, „Karlsruher Flow Batterie Kolloquium: Einfluss von Zell-Design und Graphit-Faser Elektroden auf die VRFB-Performance“. Karlsruhe, 2019.
- [22] DATENBLATT, „AvCarb, Graphitfelts: For Flowbatteries“, 2021. [Online]. Verfügbar unter: https://www.avcarb.com/wp-content/uploads/2020/07/Graphite-Felt-for-Flow-Batteries-Updated-6_29-2.pdf. Zugriff am: 18. April 2021.
- [23] F. Oldenburg, "Schwankungen der Coulomb Effizienz bei der Membranherstellung", E-Mail, 2019.
- [24] T. Klicpera, "Vortrag und aktuelle Ergebnisse bei der Coulomb Effizienz", E-Mail, 2019.
- [25] DATENBLATT, „FUMATECH, Redox-Flow-Batteries“, 2020. [Online]. Verfügbar unter: https://www.fumatech.com/NR/rdonlyres/6E4FA7B9-0AAA-42B9-98E4-BF756C23F981/0/FUMATECH_BWT_GmbHRedoxFlowBatteries.pdf.
- [26] DATENBLATT, „The Chemours Company FC: Nafion N115, N117, N1110:: Ion Exchange Materials. Extrusion Cast Membranes“. Extrusion Cast Membranes, 2016. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.fuelcellstore.com/spec-sheets/chemours-nafion-115-117-1110-spec-sheet.pdf>. Zugriff am: 8. Februar 2021.
- [27] T. Häring, „Karlsruher Flow Batterie Kolloquium: Vanadium Redox Flow Batterie: Membran“. Karlsruhe, 2019.
- [28] S. König, *Model-based Design and Optimization of Vanadium Redox Flow Batteries*. Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 2017.

-
- [29] F. T. Wandschneider, S. Röhm, P. Fischer, K. Pinkwart, J. Tübke und H. Nirschl, „A multi-stack simulation of shunt currents in vanadium redox flow batteries“, *Journal of Power Sources*, Jg. 261, S. 64–74, 2014, doi: 10.1016/j.jpowsour.2014.03.054.
- [30] R. G. Mortimer, *Physical Chemistry (Second Edition)*, 2. Aufl. San Diego: Academic Press, 2000. [Online]. Verfügbar unter: <http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&scope=site&db=nlebk&db=nlabk&AN=249069>
- [31] W. Vielstich und C. H. Hamann, *Elektrochemie*, 4. Aufl. Weinheim: Wiley-VCH Verlag, 2005. [Online]. Verfügbar unter: http://deposit.dnb.de/cgi-bin/dokserv?id=2615658&prov=M&dok_var=1&dok_ext=html
- [32] DATENBLATT, „Volterion GmbH: powerRFB“, 2019. [Online]. Verfügbar unter: https://www.volterion.com/wp-content/uploads/2019/03/VOLT_powerRFB_Productsheet.pdf. Zugriff am: 8. Februar 2021.
- [33] DATENBLATT, „GfE Metalle und Materialien GmbH: Vanadium Electrolyte Solution 1.6 M: GfE Article no. 2012 114“, 2021. [Online]. Verfügbar unter: https://www.gfe.com/02_produkte_loesungen/03_vanadium-chemikalien/PDB/Vanadium-Electrolyte-Solution-1.6-M-2012-114_V6.pdf. Zugriff am: 8. Februar 2021.
- [34] DATENBLATT, „Voltsorage: Voltsorage Smart: Technisches Datenblatt“, 2021. [Online]. Verfügbar unter: <https://voltstorage.com/wp-content/uploads/2018/11/VoltStorage-SMART-Technisches-Datenblatt.pdf>. Zugriff am: 8. Februar 2021.
- [35] A. Bhattarai, N. Wai, R. Schweiss, A. Whitehead, T. M. Lim und H. H. Hng, „Advanced porous electrodes with flow channels for vanadium redox flow battery“, *Journal of Power Sources*, Jg. 241, S. 82–90, 2017, doi: 10.1016/j.jpowsour.2016.11.113.
- [36] C. Fabjan *et al.*, „The vanadium redox-battery: an efficient storage unit for photovoltaic systems“, *Electrochimica Acta*, Jg. 47, Nr. 5, S. 825–831, 2001, doi: 10.1016/S0013-4686(01)00763-0.

-
- [37] K. W. Knehr und E. C. Kumbur, „Open circuit voltage of vanadium redox flow batteries: Discrepancy between models and experiments“, *Electrochemistry Communications*, Jg. 13, Nr. 4, S. 342–345, 2011, doi: 10.1016/j.elecom.2011.01.020.
- [38] H. Fink, „Untersuchung von Verlustmechanismen in Vanadium-Flussbatterien“. Dissertation, München, 2019. [Online]. Verfügbar unter: <https://mediatum.ub.tum.de/1471866>
- [39] W. M. Haynes, *CRC handbook of chemistry and physics: A ready-reference book of chemical and physical data*, 95. Aufl. Boca Raton, London, New York: CRC Press, op. 2014. [Online]. Verfügbar unter: <http://gbv.ebib.com/patron/FullRecord.aspx?p=1591582>
- [40] F. T. Wandschneider *et al.*, „Model of a vanadium redox flow battery with an anion exchange membrane and a Larminie-correction“, *Journal of Power Sources*, Jg. 272, S. 436–447, 2014, doi: 10.1016/j.jpowsour.2014.08.082.
- [41] M. Pavelka, F. Wandschneider und P. Mazur, „Thermodynamic derivation of open circuit voltage in vanadium redox flow batteries“, *Journal of Power Sources*, Jg. 293, S. 400–408, 2015, doi: 10.1016/j.jpowsour.2015.05.049.
- [42] C. Choi *et al.*, „A review of vanadium electrolytes for vanadium redox flow batteries“, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Jg. 69, S. 263–274, 2017, doi: 10.1016/j.rser.2016.11.188.
- [43] M. Kazacos, M. Cheng und M. Skyllas-Kazacos, „Vanadium redox cell electrolyte optimization studies“, *J Appl Electrochem*, Jg. 20, Nr. 3, S. 463–467, 1990, doi: 10.1007/BF01076057.
- [44] P. Kurzweil und O. K. Dietlmeier, *Elektrochemische Speicher: Superkondensatoren, Batterien, Elektrolyse-Wasserstoff, rechtliche Grundlagen*. 1. Aufl. Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden: Imprint: Springer Vieweg, 2015.
- [45] Hashimoto, Kubata und Yagasaki, „(NH₄)₃“ (eng), *Acta crystallographica. Section C, Crystal structure communications*, 56 (Pt 12), S. 1411–1412, 2000, doi: 10.1107/S0108270100012063.
- [46] M. Vijayakumar *et al.*, „Towards understanding the poor thermal stability of V⁵⁺ electrolyte solution in Vanadium Redox Flow Batteries“,

-
- Journal of Power Sources*, Jg. 196, Nr. 7, S. 3669–3672, 2011, doi: 10.1016/j.jpowsour.2010.11.126.
- [47] D. Reed *et al.*, „Stack Developments in a kW Class All Vanadium Mixed Acid Redox Flow Battery at the Pacific Northwest National Laboratory“, *J. Electrochem. Soc.*, Jg. 163, Nr. 1, A5211-A5219, 2016, doi: 10.1149/2.0281601jes.
- [48] M. Skyllas-Kazacos und M. Kazacos, „State of charge monitoring methods for vanadium redox flow battery control“, *Journal of Power Sources*, Jg. 196, Nr. 20, S. 8822–8827, 2011, doi: 10.1016/j.jpowsour.2011.06.080.
- [49] M. Lanfranchi, „Untersuchungen zur Speicherung elektrischer Energie mit einem bleibasierten Hybriden Redox-Fluss-System“, Universitätsbibliothek Der TU Clausthal, 2019.
- [50] K. Beyer, J. Grosse Austing, B. Satola, T. Di Nardo, M. Zobel und C. Agert, „Electrolyte Imbalance Determination of a Vanadium Redox Flow Battery by Potential-Step Analysis of the Initial Charging“ (eng), *ChemSusChem*, Jg. 13, Nr. 8, S. 2066–2071, 2020, doi: 10.1002/cssc.201903485.
- [51] T. Jirabovornwisut und A. Arpornwichanop, „A review on the electrolyte imbalance in vanadium redox flow batteries“, *International Journal of Hydrogen Energy*, Jg. 44, Nr. 45, S. 24485–24509, 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.07.106.
- [52] C. Weidlich, *DegraBat - Degradation processes in All-Vanadium-Redox-Flow-Batteries*. [Online]. Verfügbar unter: <https://dechema-dfi.de/en/Research+Groups/Electrochemistry/Current+Projects/DegraBat.html> (Zugriff am: 11. Februar 2021).
- [53] A. Tang, J. McCann, J. Bao und M. Skyllas-Kazacos, „Investigation of the effect of shunt current on battery efficiency and stack temperature in vanadium redox flow battery“, *Journal of Power Sources*, Jg. 242, S. 349–356, 2013, doi: 10.1016/j.jpowsour.2013.05.079.
- [54] H. Fink und M. Remy, „Shunt currents in vanadium flow batteries: Measurement, modelling and implications for efficiency“, *Journal of Power Sources*, Jg. 284, S. 547–553, 2015, doi: 10.1016/j.jpowsour.2015.03.057.

-
- [55] Y.-S. Chen, S.-Y. Ho, H.-W. Chou und H.-J. Wei, „Modeling the effect of shunt current on the charge transfer efficiency of an all-vanadium redox flow battery“, *Journal of Power Sources*, Jg. 390, S. 168–175, 2018, doi: 10.1016/j.jpowsour.2018.04.042.
- [56] S. König, M. R. Suriyah und T. Leibfried, „Model based examination on influence of stack series connection and pipe diameters on efficiency of vanadium redox flow batteries under consideration of shunt currents“, *Journal of Power Sources*, Jg. 281, S. 272–284, 2015, doi: 10.1016/j.jpowsour.2015.01.119.
- [57] S. König, M. Suriyah, T. Leibfried, T. Lüth, D. Leybold und J. Bornwasser, „Optimal system design for all-vandium redox flow batteries considering the power-electronic grid connection“, Internationales Flow Battery Forum, Glasgow, UK, 2015.
- [58] J. Horner, B. Kell und R. Winter, “Systems and methods for shunt current and mechanical loss mitigation in electrochemical systems,” US201414217077.
- [59] B. Lawson, *Battery Performance Characteristics*. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.mpoweruk.com/performance.htm>.
- [60] F. Petrikowsk, „Batterien und Akkus: Ihre Fragen - Unsere Antworten Zu Batterien, Akkus und Umwelt“, Dessau, 2012. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/publikation/long/4414.pdf>. Zugriff am: 23. Februar 2021.
- [61] F. Melcher, „Entwicklung eines Ladungszustandsschätzers für Vanadium Flow Batterien auf Basis elektrischer Kenngrößen“. Masterarbeit, Institut für Elektroenergiesysteme und Hochspannungstechnik, Karlsruhe Institut für Technologie, Institut für Elektroenergiesysteme und Hochspannungstechnik, Karlsruhe, 2020.
- [62] J. Sun, D. Shi, H. Zhong, X. Li und H. Zhang, „Investigations on the self-discharge process in vanadium flow battery“, *Journal of Power Sources*, Jg. 294, S. 562–568, 2015, doi: 10.1016/j.jpowsour.2015.06.123.
- [63] M. Schroeder, „Karlsruher Flow Batterie Kolloquium: Materialien in der VRFB-Entwicklung – Quo vadis?: Theorie ist, wenn man alles weiß, aber

-
- nichts funktioniert. Praxis ist, wenn alles funktioniert, aber keiner weiß warum.“. Karlsruhe, 2018.
- [64] A. Albert, B. Sascha, K. Bothe, T. Lüth und T. Seipp, „Verteilermodul zum Verbinden von Zellen eines Zellstacks und Zellstack mit einem Verteilermodul,“ DE102019101474.
- [65] M. Schimpe, N. Becker, T. Lahlou, H. C. Hesse, H.-G. Herzog und A. Jossen, „Energy efficiency evaluation of grid connection scenarios for stationary battery energy storage systems“, *Energy Procedia*, Jg. 155, S. 77–101, 2018, doi: 10.1016/j.egypro.2018.11.065.
- [66] Le Liu, Z. Li, J. Xi, H. Zhou, Z. Wu und X. Qiu, „Rapid detection of the positive side reactions in vanadium flow batteries“, *Applied Energy*, Jg. 185, S. 452–462, 2017, doi: 10.1016/j.apenergy.2016.10.141.
- [67] S. Rudolph, U. Schröder, I. M. Bayanov und G. Pfeiffer, „Corrosion prevention of graphite collector in vanadium redox flow battery“, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Jg. 709, S. 93–98, 2013, doi: 10.1016/j.jelechem.2013.09.033.
- [68] H. Liu, Q. Xu, C. Yan und Y. Qiao, „Corrosion behavior of a positive graphite electrode in vanadium redox flow battery“, *Electrochimica Acta*, Jg. 56, Nr. 24, S. 8783–8790, 2011, doi: 10.1016/j.electacta.2011.07.083.
- [69] DATENBLATT, „sgl carbon SIGRACELL® battery felts: Virgin and thermal activated electrodes made from carbon and graphite felt“, 2021. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.sglcarbon.com/loesungen/material/sigracell-batteriefilze/>. Zugriff am: 27. Februar 2021.
- [70] DATENBLATT, „GAIA Membranes, Amphion™ gAM40–Data Sheet“, 2020. [Online]. Verfügbar unter: https://docs.wixstatic.com/ugd/9c620e_199c3c603c0f4d6d9762a0dca8cee113.pdf. Zugriff am: 8. Februar 2021.
- [71] C. Blanc, „Modeling of a vanadium redox flow battery electricity storage system“. Dissertation, EPFL, Lausanne, 2008.
- [72] Y. Zhang, J. Zhao, P. Wang, M. Skyllas-Kazacos, B. Xiong und R. Badrinarayanan, „A comprehensive equivalent circuit model of all-vanadium redox flow battery for power system analysis“, *Journal of*

-
- Power Sources*, Jg. 290, S. 14–24, 2015, doi:
10.1016/j.jpowsour.2015.04.169.
- [73] S. König, M. R. Suriyah und T. Leibfried, „Innovative model-based flow rate optimization for vanadium redox flow batteries“, *Journal of Power Sources*, Jg. 333, S. 134–144, 2016, doi:
10.1016/j.jpowsour.2016.09.147.
- [74] A. H. Whitehead, M. Trampert, P. Pokorny, P. Binder und Rabbow Thomas, „Critical safety features of the vanadium redox flow battery“ in *The International Flow Battery Forum: Glasgow Marriott Hotel, Glasgow, United Kingdom, 16 & 17 June 2015 : conference papers*, Malmesbury, Wiltshire, United Kingdom: IFBF Administration Office Swanbarton Limited (trading as the International Flow Battery Forum), 2015, S. 62–63.
- [75] M. Renner, „Karlsruher Flow Batterie Kolloquium: Moderne Pumpentechnik im Kontext mit Redox Flow Batterien“. Karlsruhe, 2017.
- [76] DATENBLATT, „Renner GmbH: Magnetkreispumpen RM2U-10/100: Motor unbelüftet“, 2019. [Online]. Verfügbar unter: <https://renner-pumpen.de/de/download/datenblatt-magnetkreispumpe-rm-2u-typ-10-100/>. Zugriff am: 24. Februar 2021.
- [77] M. Easton, Maschneyerm Thomas und A. Ward, “Gelated ionic liquid film-coated surfaces and uses thereof,” AU2015213471.
- [78] B. Liu, M. Zheng, J. Sun und Z. Yu, „No-mixing design of vanadium redox flow battery for enhanced effective energy capacity“, *Journal of Energy Storage*, Jg. 23, S. 278–291, 2019, doi: 10.1016/j.est.2019.03.026.
- [79] B. Liu und J. Sha, “FLOW BATTERIES WITH MODULAR ARRANGEMENTS OF CELLS,” WO2014145692A2.
- [80] DATENBLATT, „TRUMPF Hüttinger, TruConvert AC 3025: TruConvert System Control“. [Online]. Verfügbar unter: https://www.trumpf.com/filestorage/TRUMPF_Master/Products/Power_Electronics/Energy_storage/TRUMPF_Betriebsanleitung_TruConvert_AC3025.pdf. Zugriff am: 10. Januar 2021.
- [81] DATENBLATT, *Elpower S.r.l., Energy Storage: RENEWABLE SOURCES*. [Online]. Verfügbar unter: <http://www.elpower.it/wp->

-
- content/uploads/dlm_uploads/2018/04/Energy-storage.pdf (Zugriff am: 11. Januar 2021).
- [82] DATENBLATT, „Freqcon, Datasheet Power Converter Battery-to-Grid: Version 1.3 / 12-17“. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.freqcon.com/wp-content/uploads/FREQCON-datasheet-grid-storage-converter-battery-to-grid.pdf>. Zugriff am: 11. Januar 2021.
- [83] DATENBLATT, „TruConvert DC Serie 1000: TruConvert System Control“. [Online]. Verfügbar unter: https://www.trumpf.com/filestorage/TRUMPF_Master/Products/Power_Electronics/Energy_storage/TRUMPF_Betriebsanleitung_TruConvert_DC1008.pdf. Zugriff am: 10. Januar 2021.
- [84] DATENBLATT, „Studer Innotec, Xtender: XTH“, 2021. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.studer-innotec.com/media/document/0/xth-de-6.pdf>. Zugriff am: 11. Januar 2021.
- [85] U. TIETZE, C. Schenk und E. Gamm, *Halbleiter-Schaltungstechnik*. Berlin: Springer, 2019.
- [86] A. Wintrich, U. Nicolai, W. Turskey und T. Reinmann, *Application manual power semiconductors*, 2. Aufl. Ilmenau, Germany: SEMIKRON International GmbH, 2015.
- [87] R. Schaaf, *Relais- Schütz- und Elektronik-Steuerungen*. Konstanz: Leuchtturm-Verl., 1976.
- [88] DATENBLATT, „TE connectivity, KILOVAC High Voltage DC Contactors: KILOVAC LEV200 Series Contactor With 1 Form X Contacts Rated 500+ Amps, 12-900Vdc“, 2020. [Online]. Verfügbar unter: https://www.mouser.de/datasheet/2/418/ENG_CS_5-1773450-5_sec7_LEV200_0313_5-1773450-5_Se-1074401.pdf. Zugriff am: 4. März 2021.
- [89] J. Federau, *Operationsverstärker: Lehr- und Arbeitsbuch zu angewandten Grundschaltungen*, 4. Aufl. Wiesbaden: Friedr. Vieweg & Sohn Verlag, 2006.
- [90] A. Trovò, F. Picano und M. Guarnieri, „Comparison of energy losses in a 9 kW vanadium redox flow battery“, *Journal of Power Sources*, Jg. 440, S. 227144, 2019, doi: 10.1016/j.jpowsour.2019.227144.

-
- [91] N. Hennchen, "Regelgeschwindigkeit des DC Ausgangs eines Umrichters", Telefonat, Okt. 2020.
- [92] T. Lüth, D. Kienbaum und T. Leibfried, „Optimized auxiliary supply increases the efficiency and flexibility without additional costs“, Lyon, FR, International Flow Battery Forum, 2019.
- [93] DATENBLATT, „UET, ReFlex™: Batteries for 100kW to 10MW Smart Grid and Renewable Storage“, 2018. [Online]. Verfügbar unter: <https://uettechnologies.com/>. Zugriff am: 27. Februar 2021.
- [94] T. Lüth, D. Kienbaum und T. Leibfried, „Optimized auxiliary supply increases the efficiency and flexibility without additional costs“ in *The International Flow Battery Forum: Centre de Congrès de Lyon, Lyon, France, 9 - 11 July 2019: conference papers*, Malmesbury, Wiltshire, United Kingdom: IFBF Administration Office Swanbarton Limited (trading as the International Flow Battery Forum), 2019, S. 86–87.
- [95] T. Kumamoto, “Redox flow battery system and method for operating redox flow battery system,” US10263270B2.
- [96] DATENBLATT, „Sumitomo Electric, Redox Flow Battery: Smart Energy Innovator“. Sumitomo Electric, 2021. [Online]. Verfügbar unter: https://seiproduction.s3.ap-northeast-1.amazonaws.com/s3fs-public/2021-01/download_documents/Redox_Flow_Battery.pdf?1k1kiAulHGicacYv3eFiytU7w55REDW. Zugriff am: 27. Februar 2021.
- [97] Roland Mosso, „EnerVault 250 kW - 1 MWh system: development and commissioning of the world's largest iron-chromium RFB“ in *The International Flow Battery Forum: Hotel Hafen, Hamburg, Germany, 1 & 2 July 2014 : conference papers*, Malmesbury, Wiltshire, United Kingdom: IFBF Administration Office Swanbarton Limited (trading as the International Flow Battery Forum), 2014.
- [98] B. Lin und J. Sha, “Redox flow battery system configuration for minimizing shunt currents,” Wo2014145788.
- [99] T. Lüth, S. König, M. Suriyah und T. Leibfried, „Passive components limit the cost reduction of conventionally designed vanadium redox flow batteries“, *Energy Procedia*, Jg. 155, S. 379–389, 2018, doi: 10.1016/j.egypro.2018.11.040.

-
- [100] DATENBLATT, „SCHMID, EverFlow® Compact Storage:: Energie immer und überall.“, Freudenstadt, 2015. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.ae-tec.solar/onewebmedia/150907%20EverFlow%20CS%20-%20Flyer.pdf>. Zugriff am: 27. Februar 2021.
- [101] A. Klassen, „Commercial field experience with Avalon’s modular VRFB“, Lyon, FR, 2019.
- [102] DATENBLATT, „redflow, ZBM2 Flow Battery: The world's smallest flow battery, monitored & managed online“, 2019.
- [103] S. Han, J. Huh und M. Seok, “Redox flow battery system for SoC balancing among modules,” KR20190103565.
- [104] J. Horner, K. Bradley und R. Winter, “Systems and methods for shunt current and mechanical loss minigation in electrochemical systems,” Wo2014145844A.
- [105] H. Yamaguchi und K. Yamanishi, “Betriebsverfahren für Redox-Flow-Batterie,” EP3667792A1.
- [106] G. Hagmann, *Grundlagen der Elektrotechnik: Das bewährte Lehrbuch für Studierende der Elektrotechnik und anderer technischer Studiengänge ab 1. Semester : mit 225 Abbildungen, 4 Tabellen, Aufgaben und Lösungen*, 18. Aufl. Wiebelsheim: AULA-Verlag, 2020.
- [107] A. H. Whitehead, P. Ridley und R. Underwood, “Flow battery,” GB201812888.
- [108] L. Li, J. Parks, D. Ridley, C. Sun und J. Wu, “Matching state of charge in a string” US201615271782
- [109] B. Aher *et al.*, “Flow Battery System,” US2019326619.
- [110] P. Mester, „Hochvolt-String Balancing von Redox Flow Batterien“. Masterthesis, Institut für Elektroenergiesysteme und Hochspannungstechnik, Karlsruhe Institut für Technologie, Karlsruhe, 2020.
- [111] A. Friedrich, „Simulative Untersuchung verschiedener Balancing Methoden für Vanadium-Redox-Flow-Batterien“. Bachelorthesis, Institut für Elektroenergiesysteme und Hochspannungstechnik, Karlsruhe Institut für Technologie, Karlsruhe, 2019.

-
- [112] M. Pugach, S. Parsegov, E. Gryazina und A. Bischi, „Output feedback control of electrolyte flow rate for Vanadium Redox Flow Batteries“, *Journal of Power Sources*, Jg. 455, S. 227916, 2020, doi: 10.1016/j.jpowsour.2020.227916.
- [113] Y. Li, X. Zhang, J. Bao und M. Skyllas-Kazacos, „Control of electrolyte flow rate for the vanadium redox flow battery by gain scheduling“, *Journal of Energy Storage*, Jg. 14, S. 125–133, 2017, doi: 10.1016/j.est.2017.10.005.
- [114] O. Schmidt, *Storage Lab: Storage Lab is a research hub for electrical energy storage*. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.storage-lab.com/> (Zugriff am: 16. Juli 2021).
- [115] S. Eberlin und B. Hock, *Zuverlässigkeit und Verfügbarkeit technischer Systeme: Eine Einführung in die Praxis*. Wiesbaden: Springer Vieweg, 2014.
- [116] L. Bee, „Aufbau und Untersuchung einer hochfrequenz Flow Batterie Balancing Einheit“. Masterthesis, Institut für Elektroenergiesysteme und Hochspannungstechnik, Karlsruhe Institut für Technologie. Karlsruhe, 2019.